TEMA 3.- ESTRUCTURA CRISTALINA.

1.- Introducción. Conceptos fundamentales.

Se han descrito los enlaces atómicos determinados por la configuración electrónica de los átomos individuales. Ahora se va a tratar de la estructura de los materiales, es decir, de la disposición u ordenamiento adoptado por los átomos en el estado sólido y que se repite a través del material para formar la estructura cristalina, la cual depende del tipo de enlace atómico, el tamaño de los átomos o iones y de la carga eléctrica de los iones. En este contexto se introducen los conceptos de cristalinidad y no cristalinidad. En los sólidos cristalinos se presenta la noción de estructura cristalina en términos de la celdilla unidad. Se consideran los materiales como monocristalinos, policristalinos y no cristalino.

Una comprensión y discusión de la estructura cristalina es necesaria con el fin de entender los distintos tipos de materiales cerámicos existentes, así como sus propiedades.

Los materiales sólidos se pueden clasificar según la regularidad con que se sitúan los átomos o iones, unos respecto de otros. En un material cristalino, los átomos se sitúan en una disposición repetitiva o periódica a lo largo de muchas distancias atómicas, es decir, existe un orden de largo alcance tal que, al solidificar o formarse el material, los átomos se sitúan según un patrón tridimensional repetitivo, en el cual cada átomo esta enlazado con su vecino mas próximo. Los metales, muchas cerámicas y ciertos polímeros adquieren estructuras cristalinas en condiciones normales de solidificación o de formación. El orden de largo alcance no existe en los materiales que no cristalizan, denominados no cristalinos o amorfos. No presentan una disposición interna ordenada por lo tanto no tienen ningún patrón determinado. También se les denomina vidrios ó líquidos sobreenfriados.

Algunas propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la estructura cristalina del material, es decir, de la ordenación espacial de átomos, iones y moléculas. Hay un número muy grande de estructuras cristalinas diferentes que tienen, todas ellas, orden atómico de largo alcance. Estas estructuras varían desde las relativamente simples de los metales a las excesivamente complejas de los materiales cerámicos y poliméricos.

En la figura 1.1 puede verse el cuarzo cristalino y no cristalino respectivamente.

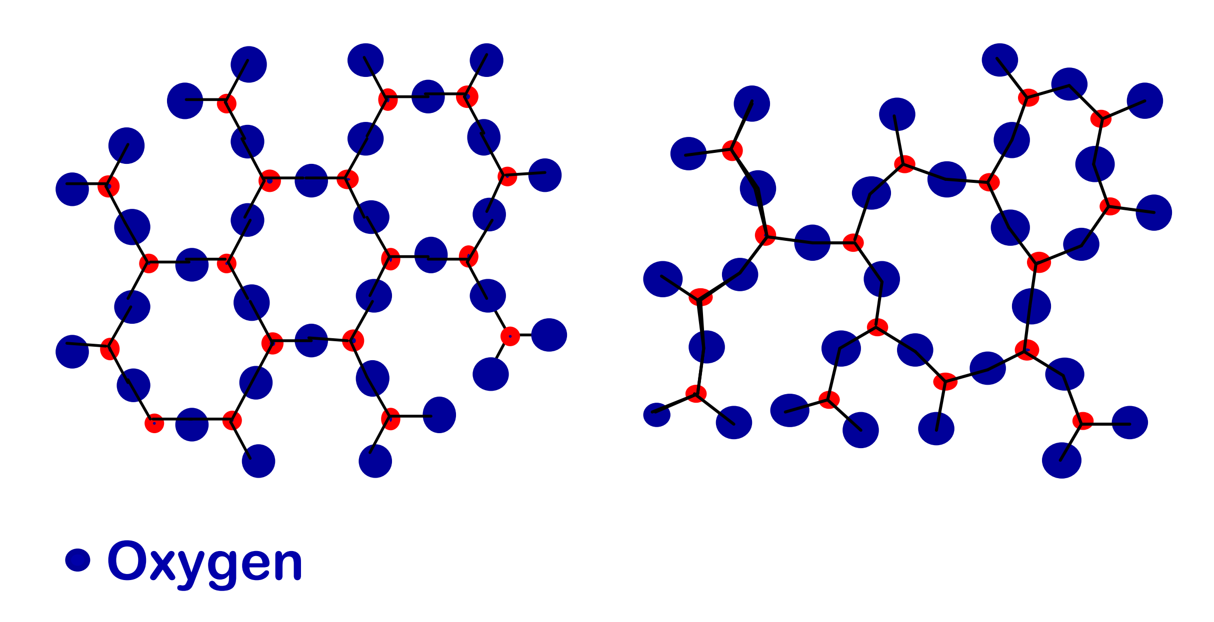


Figura 1.1 .- (a).- SiO_2 cristalino (b).- SiO_2 no cristalino

2.-Celdilla unidad.

El orden atómico de los sólidos cristalinos indica que grupos de pocos átomos forman un patrón que se repite en el espacio formando un cristal de la estructura. Al describir la estructura cristalina conviene dividirla en las pequeñas entidades, que se repiten, llamadas celdillas unidad. La celdilla unidad de la mayoría de las estructuras cristalinas son paralelepípedos o prismas con tres conjuntos de caras paralelas. En la figura 3.2.1 , y dentro del agregado de esferas, se ha dibujado una celdilla, que en este caso es un cubo.

La celdilla unidad se elige para representar la simetría de la estructura cristalina, de modo que las posiciones de los átomos en el cristal se puedan representar desplazando a distancias discretas la celdilla unidad a lo largo de los ejes. De este modo, la celdilla unidad es la unidad estructural fundamental y define la estructura cristalina mediante su geometría y por la posición de los átomos dentro de ella. Ordinariamente, la claridad aconseja que los vértices del paralelepípedo coincidan con los centros de las esferas rígidas que representan los átomos. Para definir algunas estructuras cristalinas es necesario establecer más de una celdilla unidad. Sin embargo, generalmente se usa la celdilla unidad que tiene el mayor nivel de simetría geométrica.

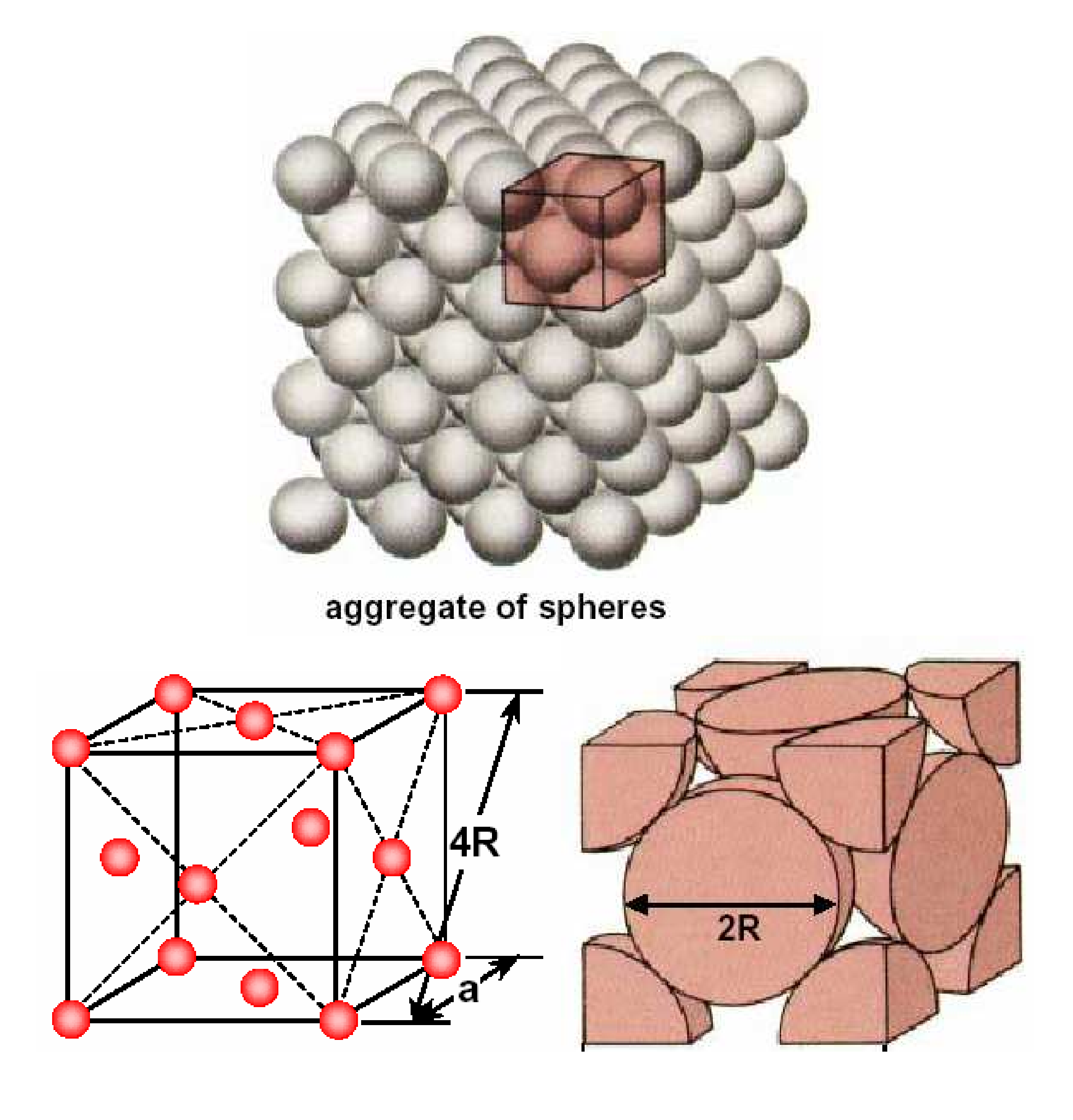


Figura 2.1.- Estructura cristalina cúbica centrada en las caras: (a).- agregado de muchos átomos. (b).- celdilla unidad representada mediante esferas reducidas y (c).- representación de la celdilla unidad mediante esferas rígidas.

3.- Sistemas cristalinos.

Existen muchas estructuras cristalinas diferentes y es conveniente clasificarlas en grupos de acuerdo con las configuraciones de la celdilla unidad y/o la disposición atómica. Uno de estos esquemas se basa en la geometría de la celdilla unidad. Se establece un sistema x, y y z de coordenadas cuyo origen coincide con un vértice de la celdilla. Los ejes x, y y z coinciden con las aristas del paralelepípedo que salen de este vértice, como ilustra la figura 3.1 . La geometría de la celdilla unidad se define en función de seis parámetros de red: la longitud de tres aristas a, b y c y los tres ángulos interaxiales α, β y γ, que están representados en la figura 3.1.

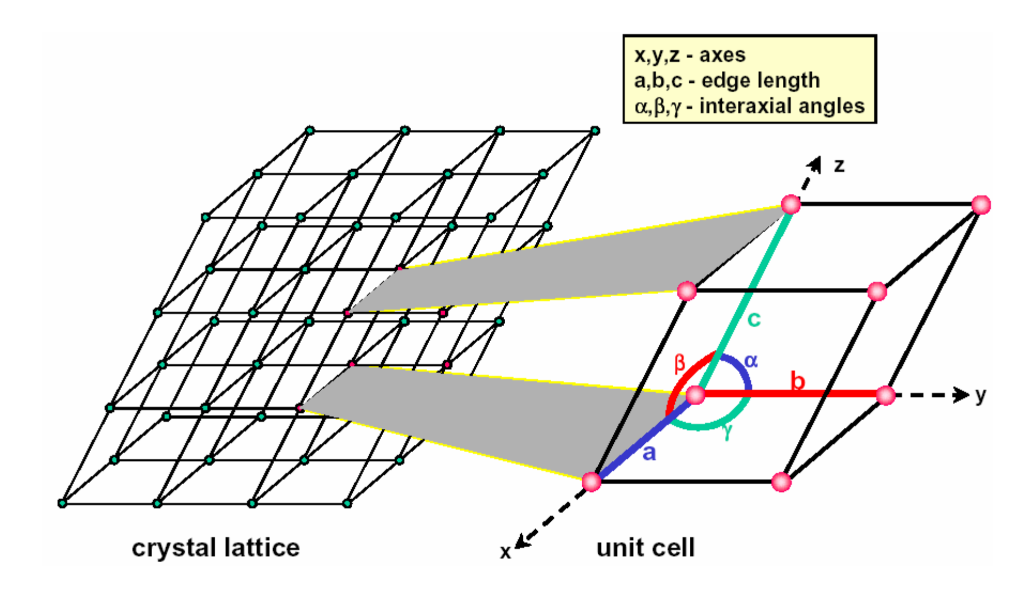


Figura 3.1.- Celdilla unidad con los ejes de coordenadas x, y y z mostrando las longitudes de las aristas (a, b y c) y los ángulos interaxiales (α, β y γ).

El vector:

$$\vec{r} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$$

es el llamado vector de translación donde p, q y r, son números enteros. Dicho vector determina la posición de cualquier punto de la red cristalina (Figura 3.2).

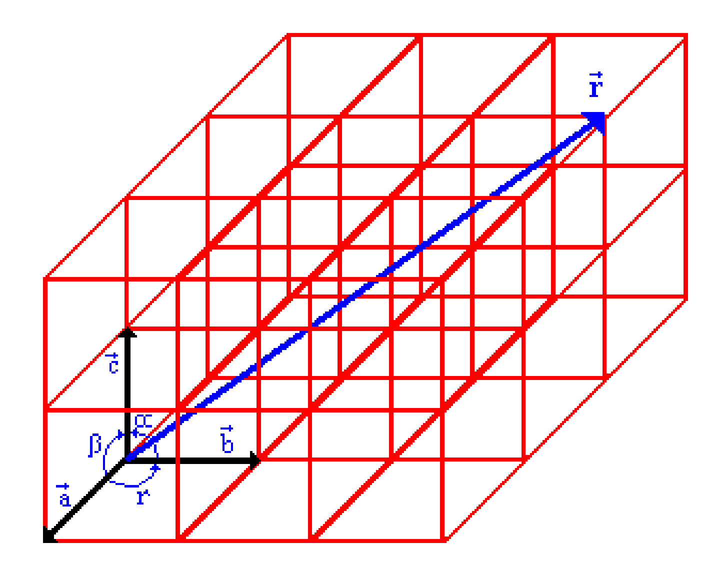


Figura 3.2 .- Vector de posición de un punto de la red cristalina.

Existen siete diferentes combinaciones de a, b y c y α, β y γ, que representan otros tantos sistemas cristalinos. Estos siete sistemas cristalinos son: el cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclínico y triclínico. En la figura 3.3 se dan las relaciones entre parámetros de red y se esquematizan las celdillas unidad de los siete sistemas cristalinos.

El sistema cúbico con a = b = c y $\alpha = \beta = \gamma = 90$ º tiene el mayor grado de simetría. La simetría desaparece en el sistema triclínico ya que se tiene que a ≠ b ≠ c y $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. La celdilla unidad hexagonal convencional realmente consiste en tres paralelepípedos como muestra la figura 3.3.

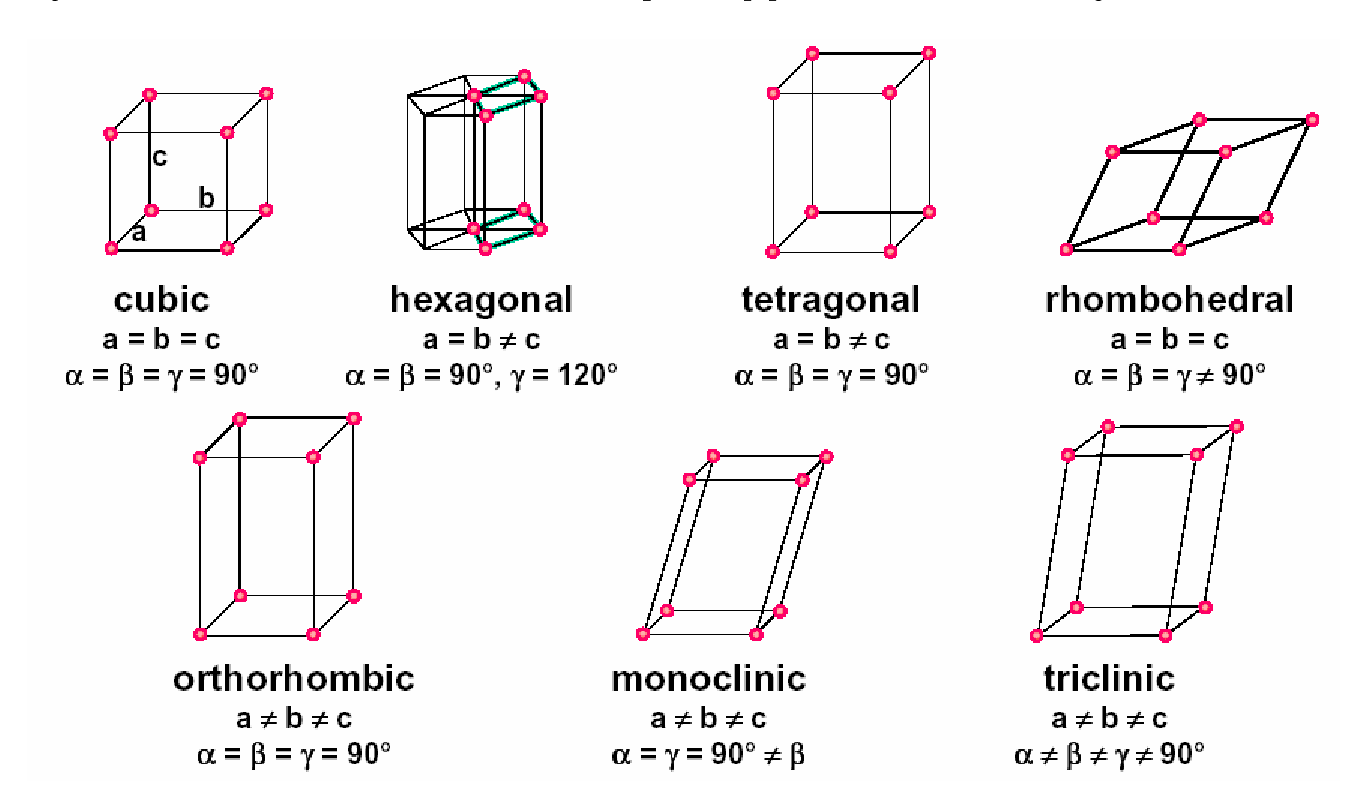


Figura 3.3.- Relaciones entre los parámetros de red y las geometrías de las celdillas unidad de los siete sistemas cristalinos.

Para el apilamiento de los átomos en las celdas unidad existen diferentes opciones, así por ejemplo para la celdilla unidad cúbica existen tres opciones: en los 8 vértices, en los 8 vértices y en el centro del cubo y en los 8 vértices y en los centros de las 6 caras.

A.J. Bravais mostró que 14 celdas unidad estándar (Figura 3.4) podían describir todas las estructuras reticulares posibles, es decir los siete sistemas cristalinos están conformados por las catorce redes de Bravais . Hay cuatro tipos básicos de celdas unidad (1) Sencilla, (2) Centrada en el Cuerpo, (3) Centrada en las Caras y (4) Centrada en la Base.

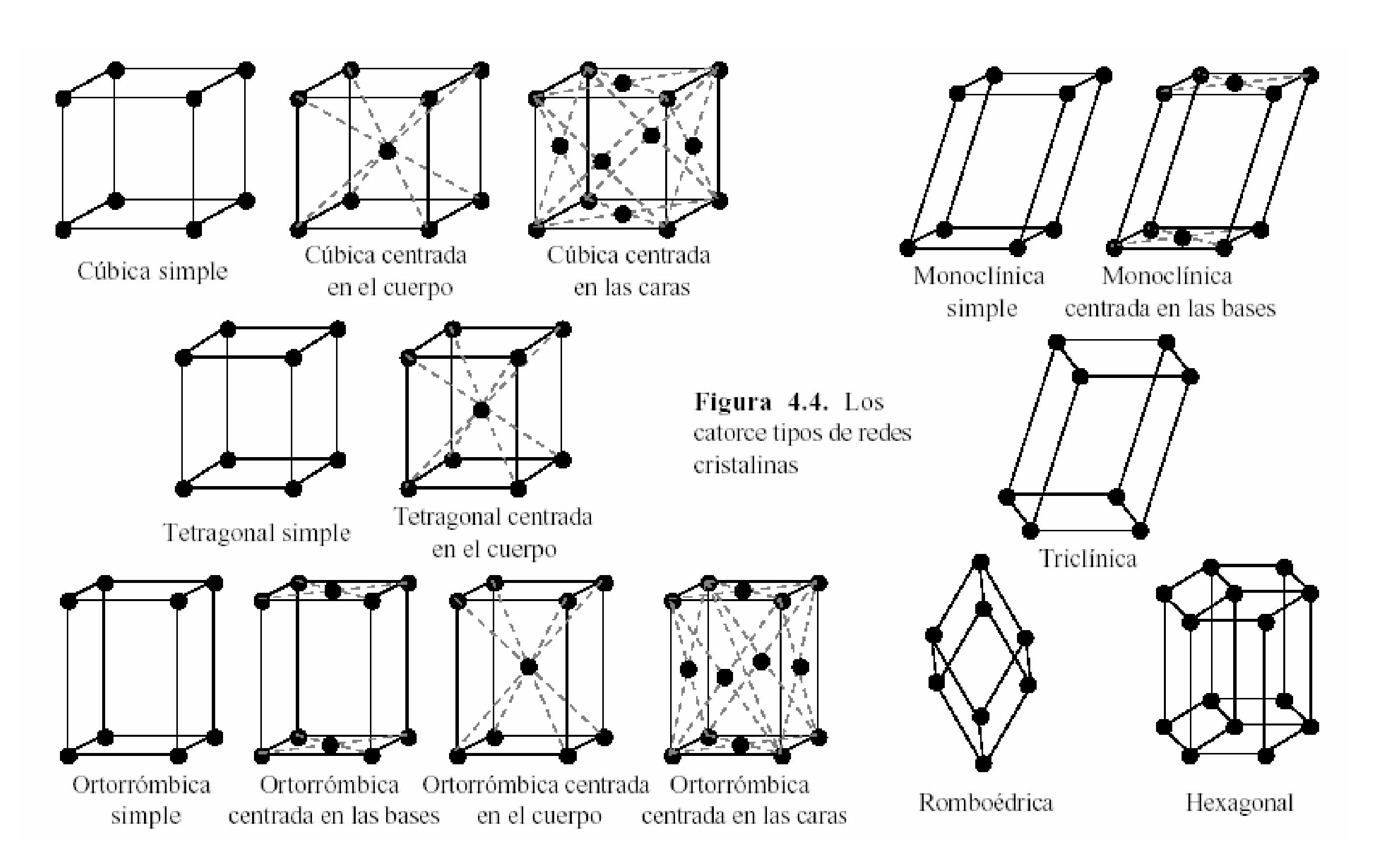


Figura 3.4.- Los catorce tipos de redes cristalinas.

Además de estos sistemas también se reconocen otros dos sistemas denominados Tetraédrico y del Diamante (Figura 3.5).

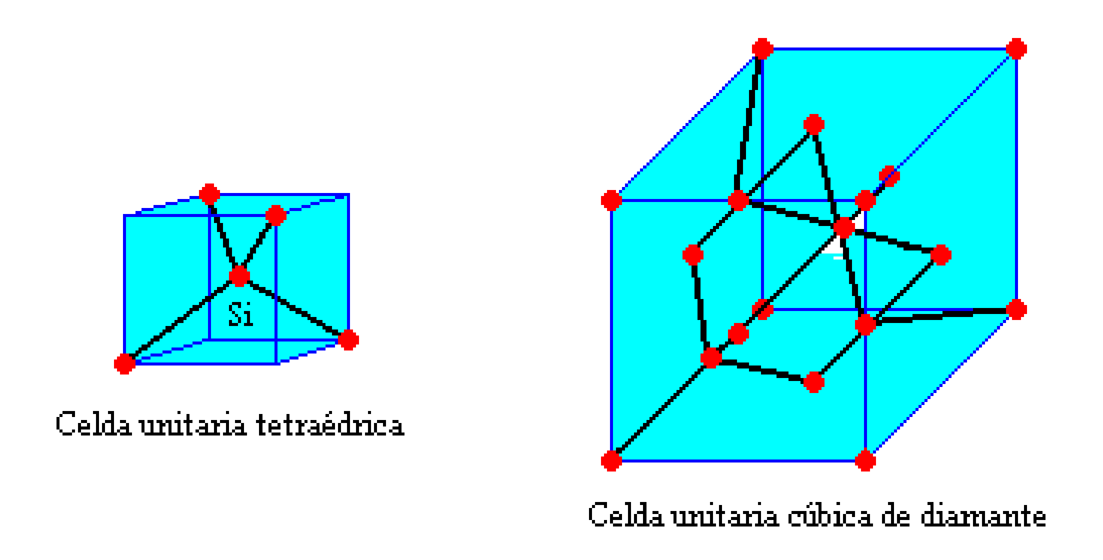


Figura 3.3.5.- Sistemas tetraédrico y de diamante.

4.- Direcciones y planos cristalográficos.

La proximidad del empaquetamiento de los átomos varía según los diferentes planos que se tomen dentro de la estructura cristalina. Por ejemplo, es la estructura cúbica centrada en las caras los planos de átomos paralelos a la diagonal del cubo poseen una densidad de empaquetamiento mayor, que los planos en otras direcciones. Esta variación en el empaquetamiento de los átomos da lugar a que existan variaciones de las propiedades del cristal a lo largo de las diferentes direcciones.

Al hablar de materiales cristalinos, a menudo es conveniente especificar algún plano cristalográfico de átomos o alguna dirección cristalográfica particulares. Convencionalmente se ha establecido que para designar las direcciones y planos se utilicen tres enteros o índices. Los valores de los índices se determinan basándose en un sistema de coordenadas cuyo origen esta situado en un vértice de la celdilla unidad y cuyos ejes (x, y y z) coinciden con las aristas de la celdilla unidad, como indica la figura 3.1.

Direcciones cristalográficas.

Una dirección cristalográfica se define por una línea que une dos puntos o por un vector. Para determinar los índices de una determinada dirección, se siguen los siguientes pasos:

1.-En el origen de coordenadas del sistema se traza un vector de longitud conveniente. Todo vector se puede trasladar a través de la red cristalina sin alterarse, si se mantiene el paralelismo.

2.- Se determina la longitud del vector proyección en cada uno de los tres ejes, en función de las dimensiones a, b y c de la celdilla unidad.

3.- Estos tres números se multiplican o se dividen por un factor común para reducirlos al valor entero menor.

4.- Los tres índices, sin separación, se encierran en un corchete, así: [uvw]. Los números enteros u, v y w corresponden a las proyecciones reducidas a lo largo de los ejes x, y y z, respectivamente. La notación de la dirección cristalográfica se corresponde con la combinación más baja de números enteros y representa distancias unidad en lugar de distancias actuales. Así, la dirección cristalográfica $\left[222\right]$ es igual a la $\left[111\right]$.

Tampoco se usan fracciones, así por ejemplo el rayo que intersecta el centro de la cara superior de la celda unitaria tiene de coordenadas x = 1/2, y = ½ y z = 1 y su dirección cristalográfica no se representa por $\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}1\right]$, sino que se multiplica por 2 con el fin de obtener la combinación más baja de números enteros, por tanto, la dirección cristalográfica se representa por $\left[112\right]$.

Para cada uno de los tres ejes existen coordenadas positivas y negativas. Los índices negativos se representan mediante una línea sobre el índice. Por ejemplo, la dirección $[1\bar{1}1]$ tiene un componente en la dirección - y. Cambiando los signos de todos los índices se obtiene una dirección antiparalela, por ejemplo, $[\bar{1}1\bar{1}]$ significa la dirección directamente opuesta a $[1\bar{1}1]$.

5.- Todas los rayos paralelos tienen la misma dirección cristalográfica.

En algunas estructuras cristalinas, varias direcciones no paralelas con diferentes índices son equivalentes, esto significa que el espaciado atómico a lo largo de cada dirección es el mismo. Por ejemplo, en los cristales cúbicos, todas las direcciones representadas por los siguientes índices son equivalentes: [100], [100], [010], [010], [001] y [001].

En los cristales cúbicos todas las direcciones que tienen los mismos índices, sin tener en cuenta orden o signo, son equivalentes, por ejemplo, [123] y [213]. Generalmente esta condición no se cumple en otros sistemas cristalinos. Por ejemplo, para cristales con simetría tetragonal, las direcciones [100] y [010] son equivalentes, mientras que no lo son las [100] y [001]. Por conveniencia, las direcciones equivalentes se agrupan en familias que se anotan encerradas en un paréntesis angular: <100>.

En la figura 4.1 están dibujadas varias direcciones cristalográficas en la celdilla unidad cúbica.

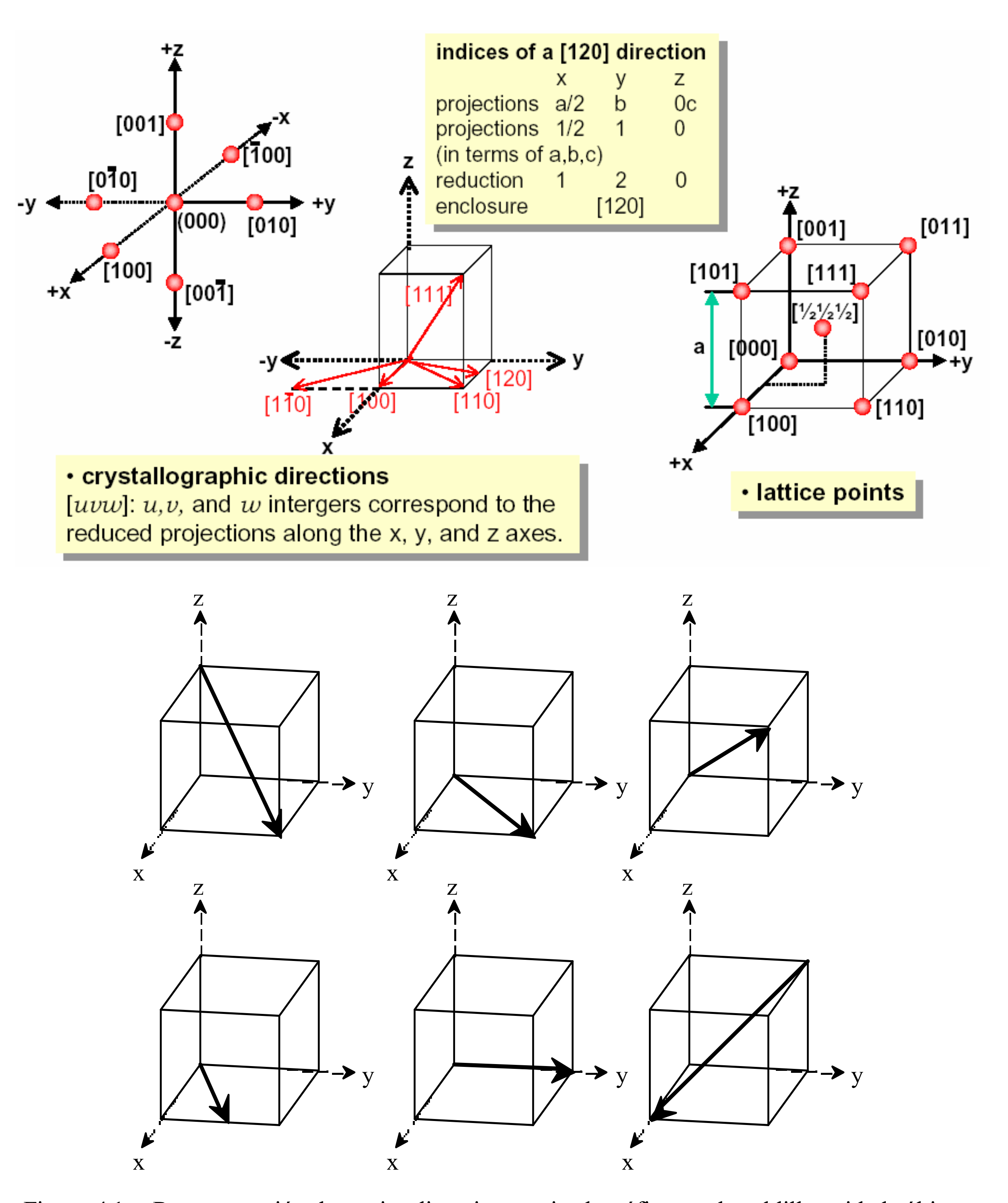


Figura 4.1 .- Representación de varias direcciones cristalográficas en la celdilla unidad cúbica.

Cristales hexagonales.

En los cristales hexagonales se utiliza un sistema de coordenadas de cuatro ejes, o de Miller-Bravais, el cual se muestra en la figura 4.2. Los tres ejes a_1, a_2 y a_3 están situados en un plano, llamado plano basal, y forman ángulos de 120° entre si. El otro eje, z, es perpendicular al plano basal y esta localizado en el centro de la celdilla unidad. La unidad a de medida a lo largo de los ejes a_1 a_2 a_3 es la distancia entre los átomos a lo largo de estos ejes y la unidad de medida a lo largo del eje z es la altura de la celdilla unidad . Los recíprocos de las intersecciones que un plano cristalino determina con los ejes , a_1 , a_2 , a_3 proporciona los índices u , v y t mientras el recíproco de la intersección con el eje c da el índice w. Los índices de una dirección, obtenidos de este modo, se anotan mediante cuatro dígitos: [uvtw]. Por convención, los tres primeros índices corresponden a las proyecciones a lo largo de los ejes del plano basal a_1, a_2 y a_3 .

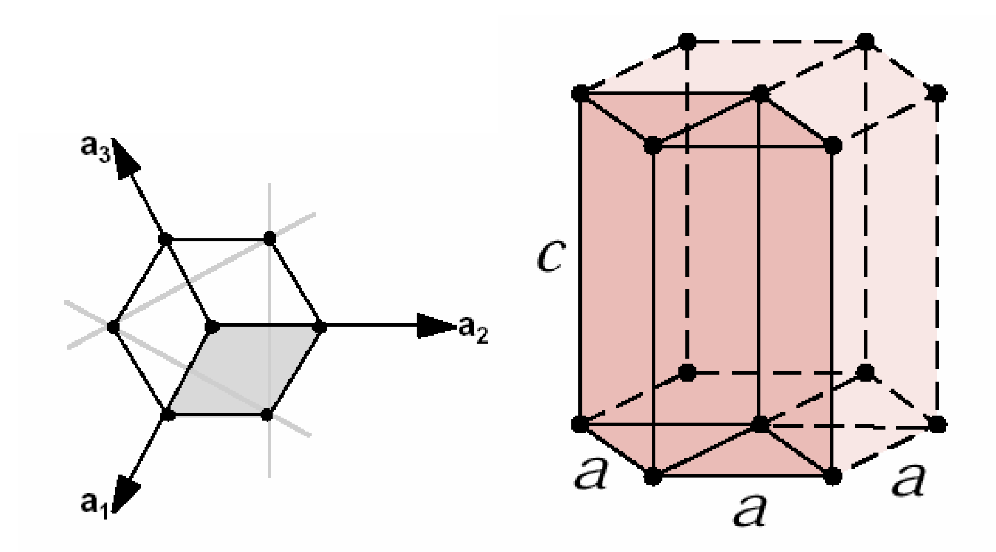


Figura 4.2 .- Sistema de ejes de coordenadas para una celdilla unidad hexagonal (esquema Millar - Bravais).

La conversión del sistema de tres índices al sistema de cuatro índices : [u'v'w'] →[uvtw] , se consigue aplicando las siguientes formulas:

$$u = \frac{n}{3}(2u' - v') \qquad v = \frac{n}{3}(2v' - u') \qquad t = -(u + v) \qquad w = n\,w'$$

donde los índices señalados con apostrofo están asociados con el sistema de tres índices y los que no con el nuevo sistema de Miller - Bravais de cuatro índices. Por otra parte, n es el factor requerido para reducir u, v, t y w a los enteros mas pequeños. Utilizando esta conversión la dirección [100] se convierte en la $[10\bar{1}0]$ (Figura 4.3) y la dirección [010] se convierte en la $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

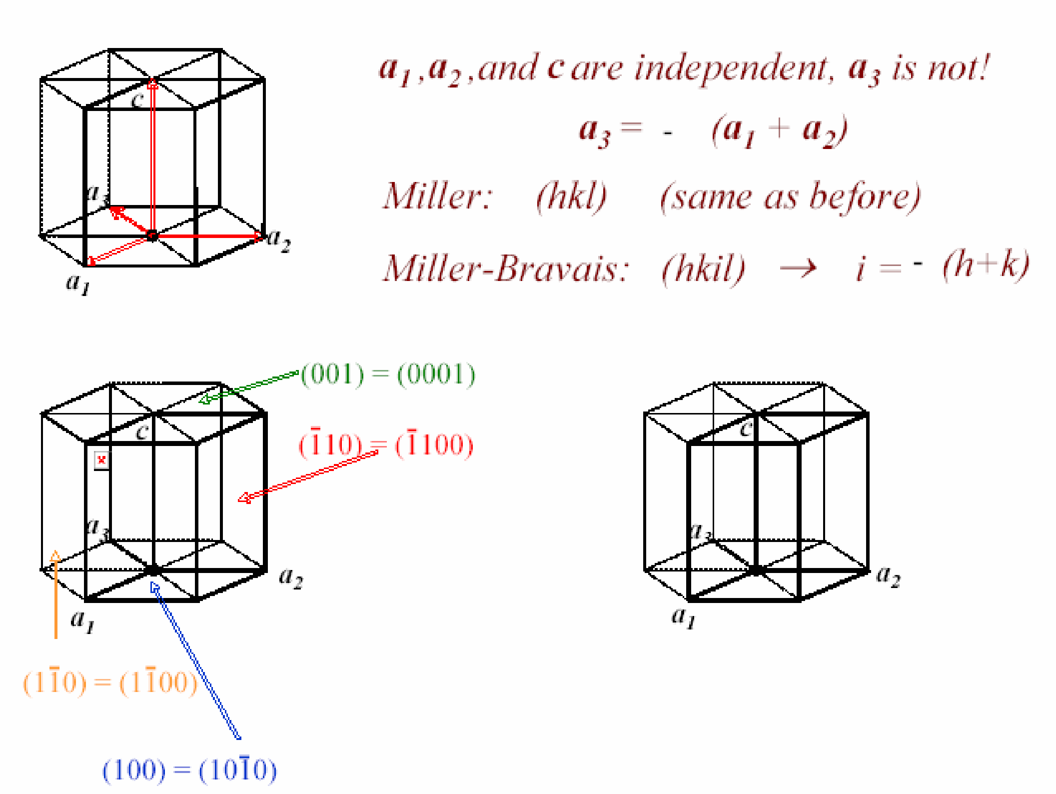


Figura 4.3.- Conversión del sistema de tres índices al sistema de cuatro índices

En la celdilla unidad hexagonal (Figura 4.4) están indicadas varias direcciones diferentes.

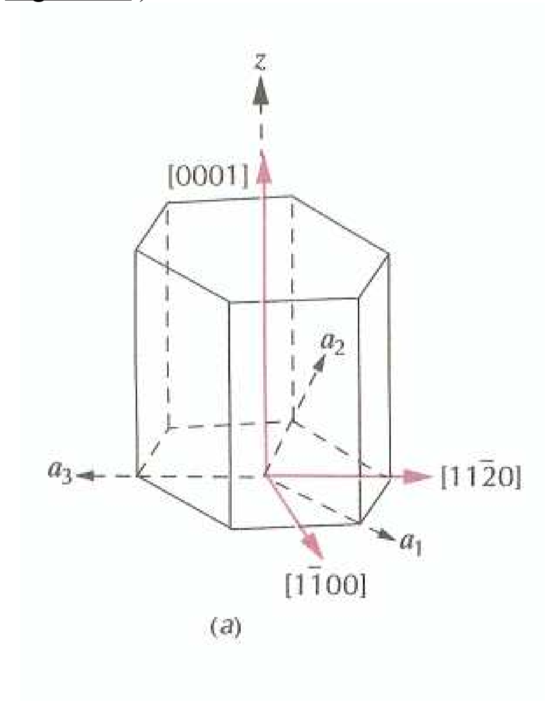


Figura 4.4 .- Direcciones $[0001],[1\bar{1}00]\,y\,[11\bar{2}0]$ en el sistema cristalino hexagonal.

Planos cristalográficos.

La orientación de los planos cristalográficos de la estructura cristalina se realiza y se representa de modo similar al de las direcciones cristalográficas. Los planos cristalográficos del sistema cúbico se especifican mediante tres índices de Miller (hkl). Dos planos paralelos son equivalentes y tienen índices idénticos. El procedimiento utilizado para la determinación de los valores de los índices es el siguiente:

1.- Si el plano pasa por el origen, se traza otro plano paralelo con una adecuada traslación dentro de la celdilla unidad o se escoge un nuevo origen en el vértice de otra celdilla unidad.

2.- El plano cristalográfico o bien corta, o bien es paralelo a cada uno de los tres ejes. La longitud de los segmentos de los ejes se determina en función de los parámetros de red a, b y c.

3.- Se escriben los números recíprocos de estos valores. Un piano paralelo a un eje se considera que lo corta en el infinito y, por lo tanto, el índice es cero.

4.- Estos tres números se multiplican o dividen por un factor común.

5.- Finalmente, se escriben juntos los índices enteros dentro de un paréntesis: (hkl)

Una intersección en el sentido negativo del origen se indica mediante una barra o un signo menos sobre el índice. Además, cambiando el signo de todos los índices se obtiene un plano paralelo opuesto a una distancia equivalente del origen. En la figura 4.5 se han representado varios planos.

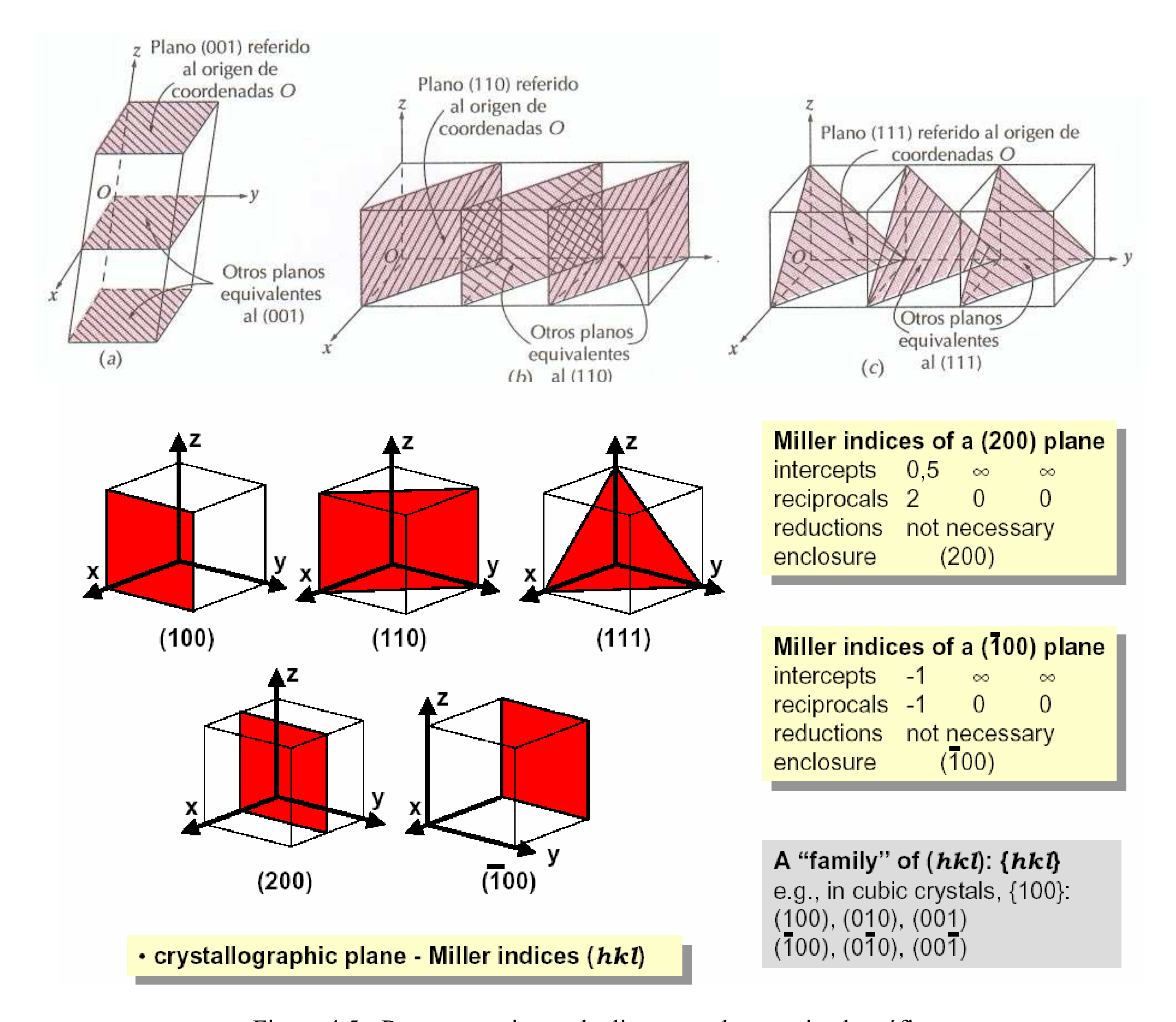


Figura 4.5.- Representaciones de diversos planos cristalográficos

<u>Disposición atómica</u>.

La disposición atómica en los planos cristalográficos depende de la estructura cristalina. Los planos atómicos (110) para las estructuras FCC y BCC están representados en <u>las figuras 4.6 y 4.7</u> , donde también se incluyen las celdillas unidad con esferas reducidas. Se puede observar que el empaquetamiento atómico es distinto en cada caso. Los círculos representan átomos en los planos cristalográficos obtenidos cortando por el centro las esferas rígidas.

El empaquetamiento atómico puede ser idéntico para varios planos cristalográficos que tienen diferentes índices, los cuales dependen de la simetría de la estructura cristalina. Tales planos constituyen una familia de planos equivalentes. Una familia de planos se designa encerrando los números con unas llaves. Por ejemplo, los planos (111), (111), (111), (111), (111), (111), (111) y (111) de los cristales cúbicos pertenecen a la familia {111}. Solo en el sistema cúbico, los planos que tienen los mismos índices, independientemente del orden y del signo, son equivalentes. Por ejemplo, (123) y (312) pertenecen a la familia {123}.

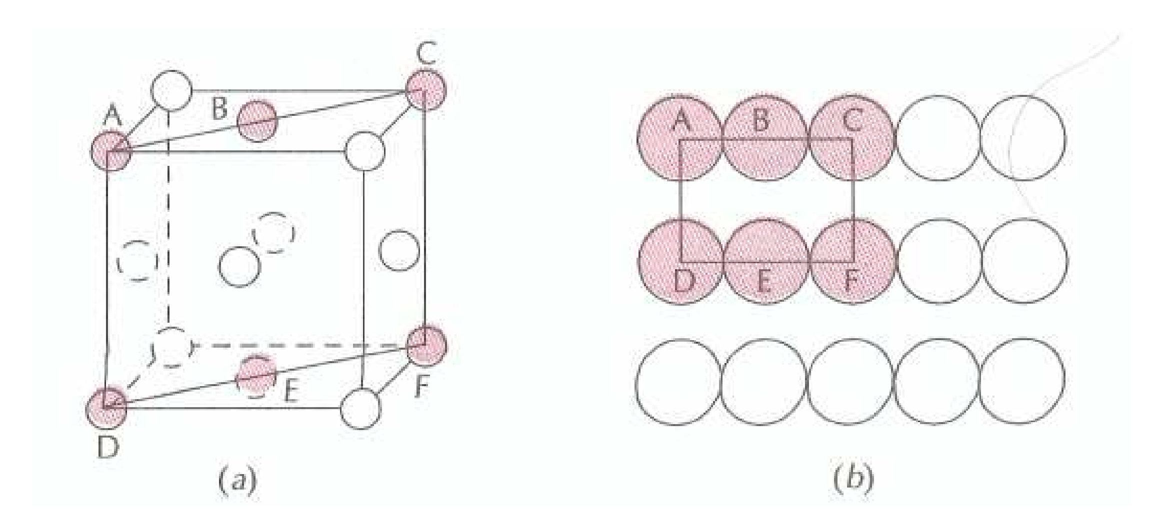


Figura 4.6.- (a).- Celdilla unidad FCC con esferas reducidas y con el plano (110). (b).- Empaquetamiento atómico de un plano (110) FCC, cuyas posiciones atómicas se indican en (a).

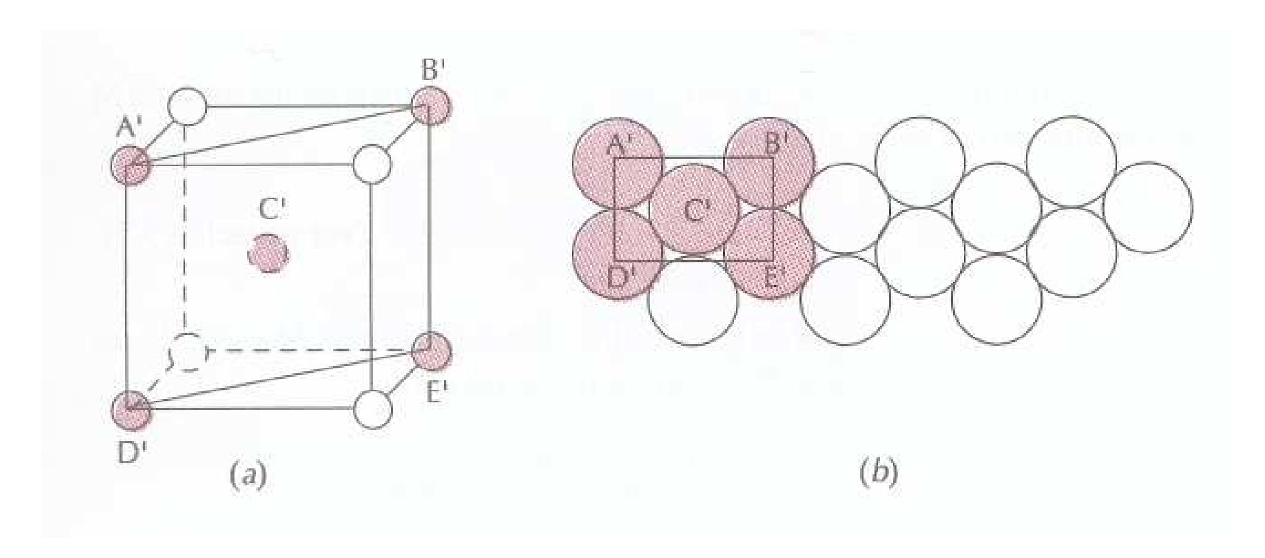


Figura 4.7.- (a).- Celdilla unidad BCC con esferas reducidas y con el plano (110). (b).- Empaquetamiento atómico de un plano (110) BCC, cuyas posiciones atómicas se indican en (a).

Cristales hexagonales.

En los cristales con simetría hexagonal es deseable que los planos y las direcciones equivalentes tengan los mismos índices, lo cual se consigue mediante el sistema de Miller-Bravais mostrado en la figura 4.2. Esta conversión conduce al esquema de cuatro índices (hkil) que clasifica la orientación de los planos en el sistema cristalino hexagonal. Hay alguna redundancia, pues i equivale a la suma de h y k cambiada de signo:

$$i = -(h+k)$$

Los tres índices h, k y 1 son idénticos para ambos sistemas. La figura 4.8 recoge varios de los planos más comunes de los cristales con simetría hexagonal.

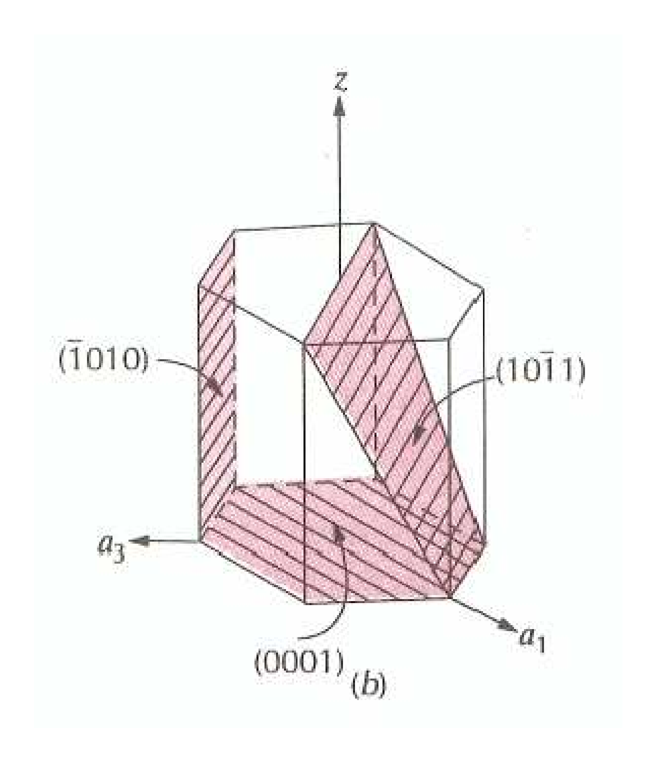


Figura 4.8 .- Planos (0001), (1011) y (1010) e n el sistema cristalino hexagonal.

5.- Densidades atómicas lineal y planar.

La densidad lineal es un concepto unidimensional y se corresponde con la fracción de longitud de línea, de una dirección cristalográfica particular, ocupada por átomos (representados como círculos) y que pasa a través de los centros de los átomos.

$$\rho_L = \frac{\text{Number of atoms centered along direction within one unit cell}}{\text{Length of the line contained within one unit cell}}$$

Similarmente, la densidad planar es un concepto bidimensional y es la fracción del área del plano cristalográfico ocupada por átomos (representados como círculos). El plano debe pasar a través del centro del átomo para que este se pueda incluir.

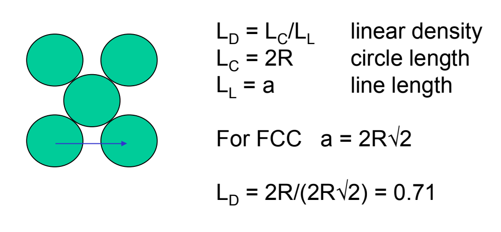
$$\rho_p = \frac{\text{Number of atoms centered on a plane within one unit cell}}{\text{Area of the plane contained within one unit cell}}$$

Las densidades lineales y planares tienen gran importancia para explicar los deslizamientos, que son el fundamento del mecanismo de la plasticidad de los metales. Los deslizamientos ocurren en la mayoría de los planos cristalográficos de máximo empaquetamiento a lo largo de las direcciones que tienen el mayor empaquetamiento atómico.

En la figura 5.1 se muestra el cálculo de la densidad lineal de la dirección (100) y de la del plano (110) en un cristal con estructura cúbica centrada en las caras (FCC).

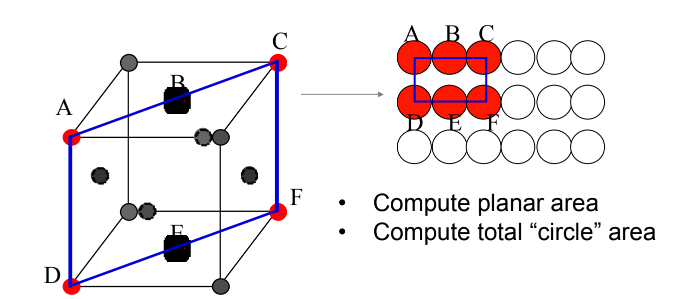
Calculate the Linear Density

- Calculate the linear density of the (100) direction for the FCC crystal

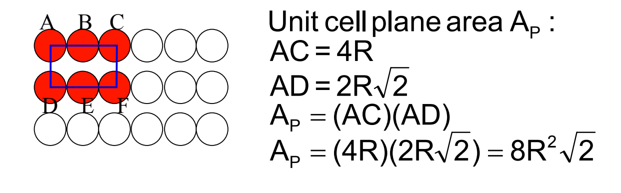


30

Planar Density

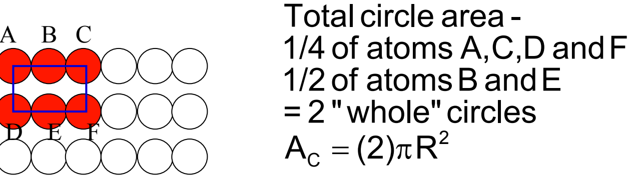


Planar Density



33

Planar Density



Planar density

$$PD = \frac{A_C}{A_P} = \frac{(2)\pi R^2}{8R^2\sqrt{2}} = 0.56$$

34

Figura 5.1.- Cálculo de la densidad lineal de la dirección (100) y de la del plano (110) en un cristal con estructura cúbica centrada en las caras (FCC).

6.- Notaciones: estructura, composición y coordinación.

Se necesita una notación simple para distinguir entre estructura y composición. Cuando nos referimos a la estructura se usarán corchetes, así $[NaCl], [Fluorita], [Espinela]$ y $[CsCl]$ representan estructuras cristalinas, mientras que la notación $NaCl, CaF_2, MgAl_2O_4$ y $CsCl$ se refiere a composiciones que poseen dichas estructuras.

Es conveniente tener una notación simple para las composiciones generales que se ajustan a una determinada clase estructural. Con tal fin, las letras A, B y C se usarán para designar a los cationes en una estructura y las letras X, Y y Z designarán aniones. Dichas letras se combinarán de la misma forma que en una formula química. Ejemplos son AX (para el NaCl, BeO, etc.), AX_2 (para el CaF_2, ZrO_2, etc) y A_2BX_4 (para el Mg_2SiO_4, etc).

Finalmente, es útil tener una notación que muestre la coordinación de cada ión en una composición o estructura. Esto se realiza mediante el uso del número de coordinación $[n]$ como un superíndice para cada elemento de la estructura. En el NaCl, tanto el Na^+ como el Cl^- tienen un número de coordinación (CN) igual a 6 en la estructura $[NaCl]$, por tanto, la formula de coordinación para el NaCl es $Na^{[6]}Cl^{[6]}$. Muller y Roy usan una notación alternativa y emplean números romanos en lugar de números enteros entre corchetes. En el caso del NaCl se tendría $Na^{VI}Cl^{VI}$.

En el compuesto $FeAl_2O_4$ el catión Fe^{2+} ocupa un lugar intersticial tetraédrico con un número de coordinación de 4, el catión Al^{3+} ocupa un lugar intersticial octaédrico con un número de coordinación de 6 y los aniones O^{2-} se disponen en un ordenamiento cúbico compacto con un número de coordinación de 4 con los cationes adyacentes. La formula de coordinación para el $FeAl_2O_4$ será, por tanto, $Fe^{[4]}Al_2^{[6]}O_4^{[4]}$ y la formula de coordinación general para todas las estructuras tipo espinela, $[Espinela]$, análogas a la del $FeAl_2O_4$ es $A^{[4]}B_2^{[6]}O_4^{[4]}$. La formula de coordinación debe balancear igual que una formula química, así la suma de los productos de los superíndices y subíndices para los cationes debe ser igual a la suma de los productos para los aniones.

7.- Cristaloquimica de las cerámicas.

7.1.- Introducción.

Los metales forman estructuras cristalinas que presentan un empaquetamiento, relativamente, elevado y consisten en átomos de las mismas dimensión y distribución de carga eléctrica, que están unidos mediante el enlace metálico. Este no es el caso de las estructuras cristalinas de los materiales cerámicos. En general, las cerámicas están constituidas por más de un tipo de átomos y una combinación de tipos de enlaces. Así, deben de considerarse factores adicionales:

1.- Tamaño de los diferentes átomos.
2.- Balance de cargas para mantener la neutralidad eléctrica global.
3.- Grado de direccionalidad de los enlaces.

7.2.- Conceptos de cristaloquimica.

La importancia de la cristaloquimica se basa en las siguientes razones:

1.- Proporciona un medio simple para comprender como se disponen o unen los átomos para formar la estructura cristalina de los materiales cerámicos.

2.- Proporciona la base para comprender la sustitución de átomos en una estructura por solución sólida y alterar el comportamiento del material, ayudando a entender las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas y magnéticas de los materiales cerámicos.

3.- Explica como ocurren las distorsiones y los defectos estructurales o como pueden producirse.

4.- Explica porque los materiales cerámicos se comportan de manera diferente entre ellos y con los materiales metálicos y orgánicos.

Radio iónico.

El tamaño de un ión es el parámetro más crítico en cristaloquimica. El radio iónico se define como la mitad de la longitud del enlace entre un par de iones en una estructura particular (Figura 7.2.1). El volumen ocupado por un ión en una estructura esta afectado de forma significativa por la naturaleza del ión, por la naturaleza de los iones circundantes y por la cantidad relativa de enlace iónico o covalente. También esta afectado por el estado del spin. (Los iones de los metales de transición pueden existir en un estado de spin alto o bajo). La separación interatómica ha sido determinada para cada elemento en muchas composiciones diferentes y estructuras y los valores de los radios iónicos han sido estimados tanto para los cationes como para los aniones. Estos radios iónicos se dan en la tabla 7.2.1.

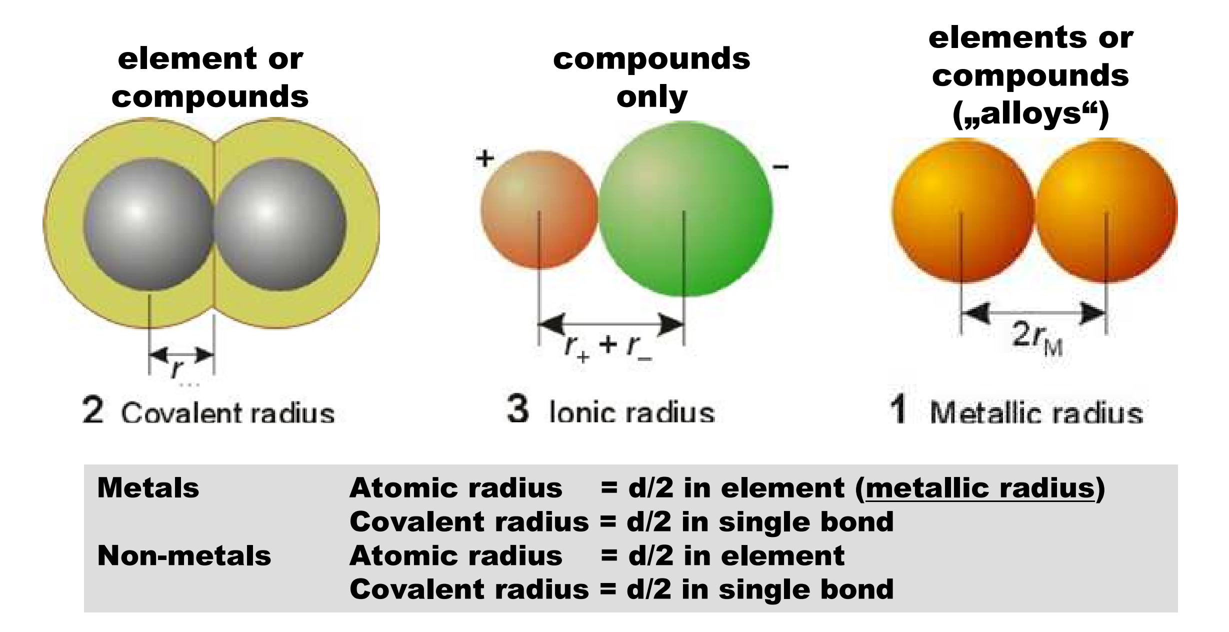


Figura 7.2.1.- Tipos diferentes de radios atómicos.

Tabla 7.2.1.- Radios iónicos efectivos de cationes y aniones.

Ion	Radius for coordination number [CN]				Other (shown in super-script)
	[4]	[6]	[8]	[12]	
Ac^{3+}		(1.30)			
Ag^{+}	1.16#	1.29	1.44		0.81[2]
Ag^{2+}		(1.01)			
Ag^{3+}	0.79#				
Al^{3+}	0.53*	0.67*			0.62[5]
Am^{3+}		1.14			
Am^{4+}		(1.04)	1.09		
As^{3+}		(0.70)			
As^{5+}	0.475*	0.64			
At^{7+}		(0.74)			
Au^{+}		(1.49)			
Au^{3+}	0.84#	(0.97)			
B^{3+}	0.26*				0.16[3]
Ba^{2+}		1.50	1.56	1.74	
Be^{2+}	0.41*				0.31[3]
Bi^{3+}		1.16	1.25		1.13[5]
Bi^{5+}		(0.86)			

Tabla 7.2.1.- Radios iónicos efectivos de cationes y aniones (Continuación).

Ion	Radius for coordination number [CN]				Other (shown in super-script)
	[4]	[6]	[8]	[12]	
Bk^{3+}		1.10			
Bk^{4+}			1.07		
Br^{-}		(1.82)			
Br^{7+}	0.40				
C^{4+}					0.06[3]
Ca^{2+}		1.14	1.26*	1.49	
Cd^{2+}	0.94	1.09	1.21	1.45	
Ce^{3+}		1.15	1.28	1.43	1.29[9]
Ce^{4+}		0.94†	1.11		
Cf^{3+}		1.09			
Cl^{-}		(1.67)			
Cl^{5+}					0.26[3]
Cl^{7+}	0.34				
Cm^{3+}		1.12			
Cm^{4+}			1.09		
Co^{2+}LS		0.79			
Co^{2+}HS	0.71	0.885*			
Co^{3+}LS		0.665			
Co^{3+}HS		0.75			
Cr^{2+}LS		0.87			
Cr^{2+}HS		0.96			
Cr^{3+}		0.755*			
Cr^{4+}	0.58	0.69			
Cr^{5+}	0.49		0.71		
Cr^{6+}	0.44				
Cs^{+}		1.84	1.90†	2.02	1.95[10]
Cu^{+}		(1.08)			0.60[2]
Cu^{2+}	0.76#	0.87			0.79[5]
D^{+}					0.04[2]†
Dy^{3+}		1.052	1.17		
Er^{3+}		1.030	1.14		
Eu^{2+}		1.31	1.39		
Eu^{3+}		1.087	1.21		
F^{-}	1.17	1.19			1.145[2] 1.16[3]

Tabla 7.2.1.- Radios iónicos efectivos de cationes y aniones (Continuación).

Ion	Radius for coordination number [CN] [4]	[6]	[8]	[12]	Other (shown in superscript)
Fe^{2+}LS		0.75			
Fe^{2+}HS	0.77	0.92*			
Fe^{3+}LS		0.69			
Fe^{3+}HS	0.63*	0.785*			
Fr^{+}		(1.92)			
Ga^{3+}	0.61*	0.76*			
Gd^{3+}		1.078	1.20		1.18[7]
Ge^{2+}		(0.85)			
Ge^{4+}	0.54*	0.68*			
H^{+}					−0.24[1] −0.04[2]
Hf^{4+}		0.85	0.97		
Hg^{+}					1.11[3]
Hg^{2+}	1.10	1.16	1.28		0.83[2]
Ho^{3+}		1.041	1.16		
I^{-}		(2.06)			
I^{5+}		1.09†			
I^{7+}		(0.62)			
In^{3+}		0.94*	1.063		
Ir^{3+}		0.87†			
Ir^{4+}		0.77			
K^{+}		1.52	1.65†	1.74†	
La^{3+}		1.185	1.32	1.46†	
Li^{+}	0.73	0.88			
Lu^{3+}		1.001	1.11		
Mg^{2+}	0.72	0.86*	1.03		
Mn^{2+}LS		0.81			
Mn^{2+}HS		0.97*	1.07		
Mn^{3+}LS		0.72			
Mn^{3+}HS		0.785*			
Mn^{4+}		0.68			
Mn^{6+}	0.41				
Mn^{7+}	0.40				
Mo^{3+}		0.81			
Mo^{4+}		0.79			

Tabla 7.2.1.- Radios iónicos efectivos de cationes y aniones (Continuación).

Ion	Radius for coordination number [CN]				Other (shown in superscript)
	[4]	[6]	[8]	[12]	
Mo^{5+}		0.77			
Mo^{6+}	0.56*	0.74*			0.85[7]
N^{3+}		(0.28)			
N^{5+}					0.02[3]
Na^{+}	1.13†	1.16	1.30†		1.46[9]†
Nb^{2+}	0.85#				
Nb^{3+}		0.84			
Nb^{4+}		0.83			
Nb^{5+}	0.46†	0.78			0.80[7]
Nd^{3+}		1.123	1.26		
NH_4^{+}		(1.63)			
Ni^{2+}		0.83*			
Ni^{3+}LS		0.70			
Ni^{3+}HS		0.74			
Np^{2+}		1.24			
Np^{3+}		1.16			
Np^{4+}		(1.07)	1.12		
Np^{7+}		(0.83)			
O^{2-}	1.24	1.26	1.28		1.21[2] 1.22[3]
Os^{4+}		0.77			
P^{3+}		(0.56)			
P^{5+}	0.31*				
Pa^{3+}		(1.25)			
Pa^{4+}		(1.10)	1.15		
Pa^{5+}		(1.01)	1.05		1.09[9]
Pb^{2+}	1.08#	1.32	1.45	1.63	1.53[11]
Pb^{4+}		0.915	1.08		
Pd^{+}					0.73[2]
Pd^{2+}	0.78#	1.00			
Pd^{3+}		0.90†			
Pd^{4+}		0.76			
Pm^{3+}		1.11			

Tabla 7.2.1.- Radios iónicos efectivos de cationes y aniones (Continuación).

Ion	Radius for coordination number [CN] [4]	[6]	[8]	[12]	Other (shown in superscript)
Po^{4+}			1.22		
Po^{6+}		(0.79)			
Pr^{3+}		1.137	1.28		
Pr^{4+}		0.92	1.10		
Pt^{2+}	0.74#	(0.92)			
Pt^{4+}		0.77			
Pu^{3+}		1.15			
Pu^{4+}		0.94†	1.10		
Ra^{2+}		(1.55)	1.62	1.78	
Rb^{+}		1.63	1.74	1.87	
Re^{4+}		0.77			
Re^{5+}		0.66†			
Re^{6+}		0.66			
Re^{7+}	0.54	0.71			
Rh^{3+}		0.805			
Rh^{4+}		0.755			
Ru^{3+}		0.82			
Ru^{4+}		0.76			
S^{2-}		(1.70)			
S^{4+}		(0.49)			
S^{6+}	0.26*				
Sb^{3+}	0.91#				$0.94^{[5]}$
Sb^{5+}		0.75			
Sc^{3+}		0.885*			
Se^{2-}		(1.84)			
Se^{4+}		(0.62)			
Se^{6+}	0.43				
Si^{4+}	0.40*	0.54*			
Sm^{3+}		1.098	1.23		
Sn^{2+}		(1.05)	1.36		
Sn^{4+}		0.83*			
Sr^{2+}		1.27	1.39	1.54	
Ta^{3+}		0.81			

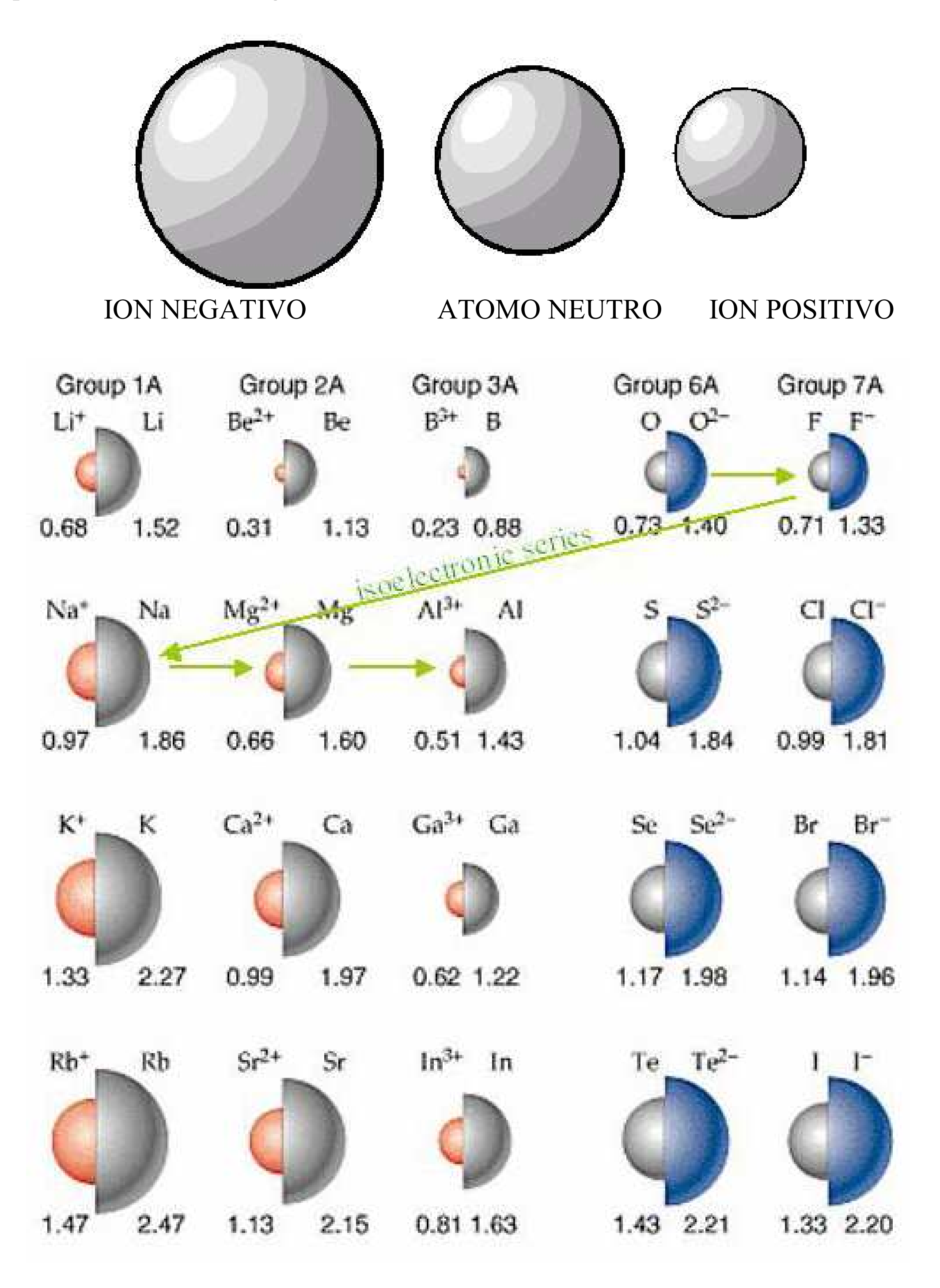
Tabla 7.2.1.- Radios iónicos efectivos de cationes y aniones (Continuación).

Ion	Radius for coordination number [CN]				Other (shown in super-script)
	[4]	[6]	[8]	[12]	
Ta^{4+}		0.80			
Ta^{5+}		0.78	0.83		
Tb^{3+}		1.063	1.18		1.16[7]
Tb^{4+}		0.90	1.02		
Tc^{4+}		0.78			
Tc^{7+}		(0.68)			
Te^{2-}		(2.07)			
Te^{4+}		(0.82)			0.66[3]
Te^{6+}		(0.68)			
Th^{4+}		1.14	1.18		1.23[9]
Ti^{2+}		1.00			
Ti^{3+}		0.81			
Ti^{4+}		0.745*			0.67[5]
Tl^{+}		1.64	1.74	1.90	
Tl^{3+}		1.025	1.14		
Tm^{3+}		1.020	1.13		
U^{3+}		1.18			
U^{4+}		(1.09)	1.14*		1.19[9]
U^{5+}		0.90			1.10[7]
U^{6+}	0.62	0.87			0.59[2]
					1.02[7]
V^{2+}		0.93			
V^{3+}		0.78			
V^{4+}		0.73			
V^{5+}	0.495	0.68			0.60[5]*
W^{4+}		0.79			
W^{6+}	0.56*	0.74*			
Y^{3+}		1.040*	1.155*		1.24[9]
Yb^{3+}		1.008	1.12		
Zn^{2+}	0.74*	0.89*	1.04		
Zr^{4+}		0.86	0.98		

*Radii considered particularly reliable.
†Radii considered doubtful.

El valor del radio de un ión depende en primer lugar del signo de su carga. Así, si se compara su tamaño con el del átomo neutro del que proceden, los iones positivos (cationes) son siempre más pequeños y tanto más, cuanto más elevada sea su carga, debido a la contracción orbital producida por efecto del exceso de la carga positiva contenida en el núcleo. La ausencia de uno o varios electrones diminuye la fuerza eléctrica de repulsión mutua entre los electrones restantes, provocando el acercamiento de los mismos entre sí y al núcleo positivo del átomo del que resulta un radio iónico menor que el atómico.

En el caso de los iones negativos (aniones). el fenómeno es el contrario, el exceso de carga eléctrica negativa obliga a los electrones a alejarse unos de otros para restablecer el equilibrio de fuerzas eléctricas, de modo que el radio iónico es mayor que el atómico, es decir, los iones negativos son siempre más voluminosos que el átomo neutro original.



En la figura 7.2.2 puede verse la variación del radio iónico con el número atómico y la carga del ión.

Por otra parte, el radio de un ión depende del número de iones de signo opuesto que se sitúen a su alrededor, así como del tamaño y de la carga de estos iones circundantes, puesto que ambas magnitudes determinan, a su vez, el poder polarizante o capacidad de deformación que ejercen sobre las nubes electrónicas del ión central.

Los aniones son mucho más polarizables que los cationes. En éstos, debido a su carga positiva en exceso, sus órbitas electrónicas se hallan fuertemente atraídas hacia el núcleo y, por lo tanto, resultan mucho menos sensibles a la acción deformadora de los iones de su alrededor.

La polarizabilidad o deformabilidad de los cationes es tanto menor cuanto más elevada sea su carga y más pequeño sea su radio, como por ejemplo sucede en el P^{5+} y Si^{4+}. En cambio manifiestan, como es lógico, un fuerte poder polarizante sobre otros cationes más débiles y muy especialmente sobre los aniones. A medida que un anión se va deformando, disminuye su polarizabilidad y al mismo tiempo, su capacidad de apantallamiento.

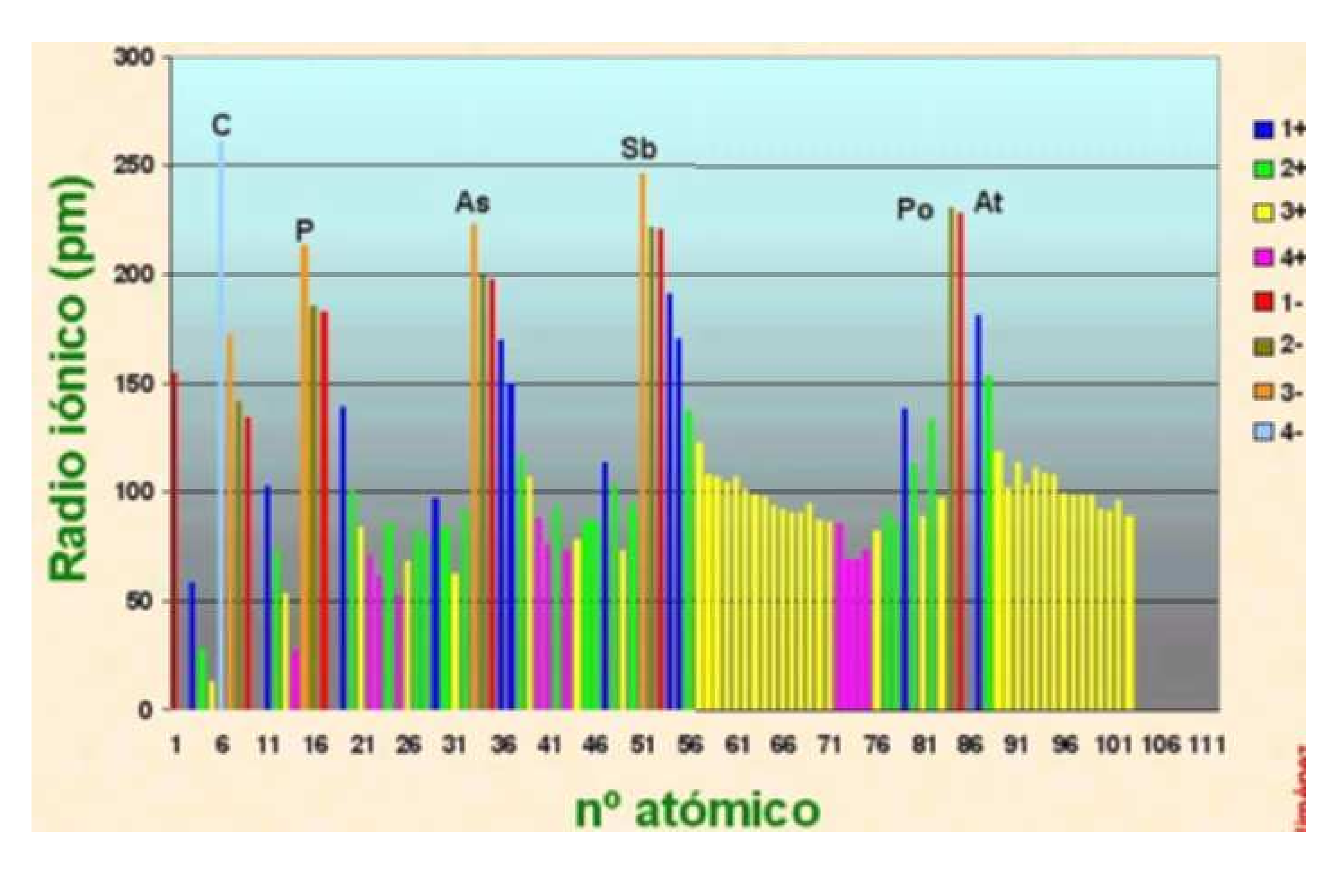


Figura 7.2.2.- Variación del radio iónico con el número atómico y la carga del ión.

La deformabilidad de los iones se rige por las reglas de Fajans.

Regla I.

El tamaño de un ión depende de su nube electrónica. Al aumentar en una serie de elementos con la misma configuración electrónica la carga positiva del núcleo, también aumenta su fuerza atractiva sobre los electrones orbitales, la nube electrónica se densifica y el radio aparente del ión disminuye. Así, dentro de la serie de iones con la configuración electrónica del neón, la deformabilidad disminuye en el sentido:

$$O^{2-} > F^{-} > Ne > Na^{+} > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+} > P^{5+}$$

Regla II.

Si un protón penetra en una nube electrónica de un anión, produce un efecto análogo al de un aumento de carga nuclear, densificando aquélla. La polarizabilidad decrece en el orden siguiente:

$$O^{2-} > OH^{-} > H_2O > H_3O^{+}$$

Regla III.

La deformación de la nube electrónica de un anión resulta especialmente apreciable cuando se rodea de cationes de elevada intensidad de campo. El efecto es tanto más acusado cuanto más voluminosos sean los aniones. El poder polarizante de los cationes aumenta con su carga:

$$Na^{+} < Mg^{2+} < Al^{3+} < Si^{4+} < P^{5+} < S^{6+} < Cl^{7+}$$

o, para una misma carga, al disminuir su tamaño:

$$Cs^{+} < Rb^{+} < K^{+} < Na^{+} < Li^{+}$$

o bien,

$$Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Be^{2+}$$

Regla IV.

La nube electrónica de un catión sufre también una deformación por efecto de los aniones circundantes. Sin embargo, este efecto resulta, por lo general, mucho más débil que el inverso.

Regla V.

La deformabilidad de los iones aumenta en el orden siguiente:

iones con su capa exterior de 8 electrones completa (tipo gas noble) <
< iones con su capa de 18 electrones completa <
< iones con su capa electrónica exterior incompleta.

Por ejemplo:

$$Sr^{2+} < Cd^{2+} < Sn^{2+}$$

Regla VI.

La deformación mutua de un anión y un catión es mínima en los cristales de elevada simetría y en las disoluciones, en las que el ión se halla rodeado simétricamente por el disolvente, pero alcanza un máximo en las moléculas aisladas en fase de vapor o en las que se hallan adsorbidas en la superficie de los sólidos.

Regla VII.

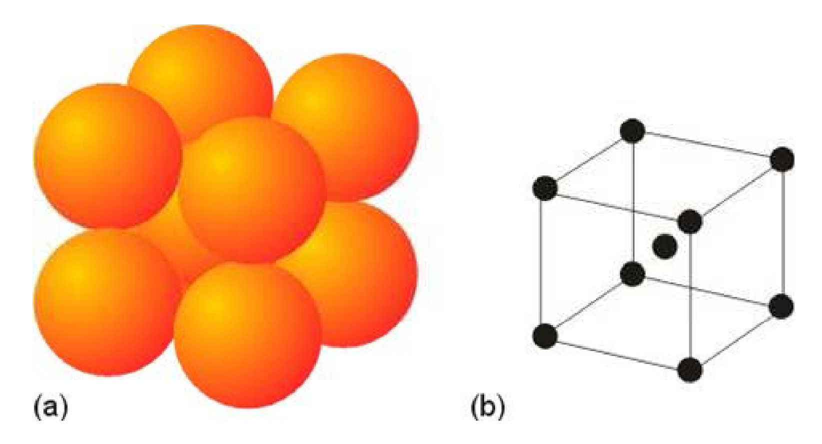
El efecto protónico (regla II) y el que ejercen los cationes fuertemente deformantes (regla III) sobre las nubes electrónicas de los aniones vecinos no sólo disminuyen la polarizabilidad de éstos, sino que además dan lugar a una estabilización de aquellos aniones cuya carga sea mayor que uno.

La tabla 7.2.1 se puede usar para ver como factores como la valencia, el número de coordinación y el estado del spin afectan al radio iónico. Fijándonos en el hierro (Fe). El ión ferroso el Fe^{2+}, con una valencia de +2 tiene un radio iónico de 0.75 $\mathring{A}$. Por su parte, el ión férrico Fe^{3+} con una valencia de +3 tiene un radio

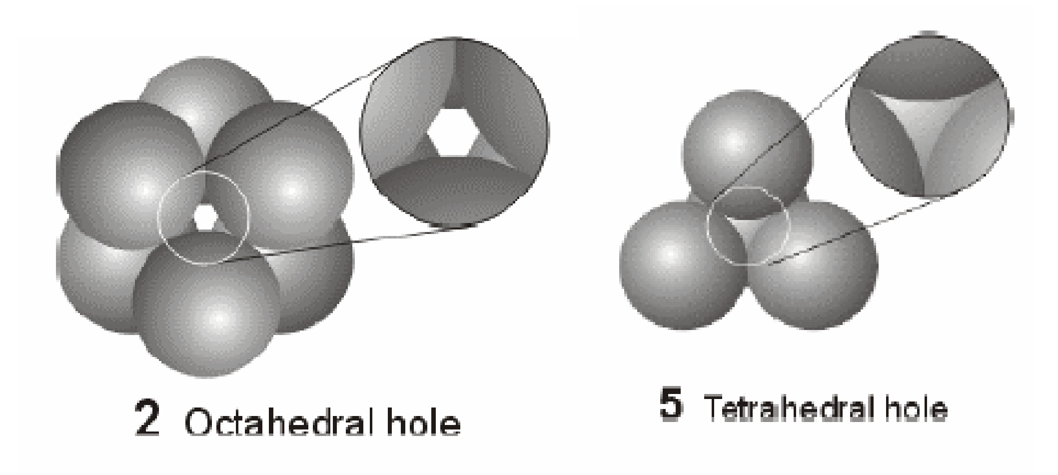
iónico más pequeño de 0.69 Å. Esto no es sorprendente, ya que el Fe^{3+} tiene un electrón menos orbitando alrededor del núcleo. El ión Fe^{2+} en el estado de spin alto tiene un radio iónico de 0.92 Å comparado con 0.75 Å para el Fe^{2+} en el estado de spin bajo. Finalmente, el Fe^{2+} rodeado por seis aniones (número de coordinación = 6) tiene un radio más grande iónico (0.92 Å) que el Fe^{2+} rodeado por sólo cuatro aniones (CN = 4) cuyo radio iónico es de 0.77 Å).

Empaquetamiento iónico.

La mayor parte de las estructuras cristalinas iónicas de las cerámicas consisten en un apilamiento tridimensional de los aniones con los cationes más pequeños situándose en las posiciones intersticiales. El tamaño de la posición intersticial varía según el modo de apilamiento. Ocho esferas apiladas para formar un cubo simple tienen una posición intersticial, relativamente, grande en el centro.



Seis esferas apiladas para formar un octaedro tienen una posición intersticial más pequeña (CN = 6), y cuatro esferas apiladas para formar un tetraedro tienen una posición intersticial todavía más pequeña (CN = 4).



Las estructuras cúbicas y hexagonales compactas (Figuras 7.2.3 y 7.2.4) tienen posiciones intersticiales de los dos tipos.

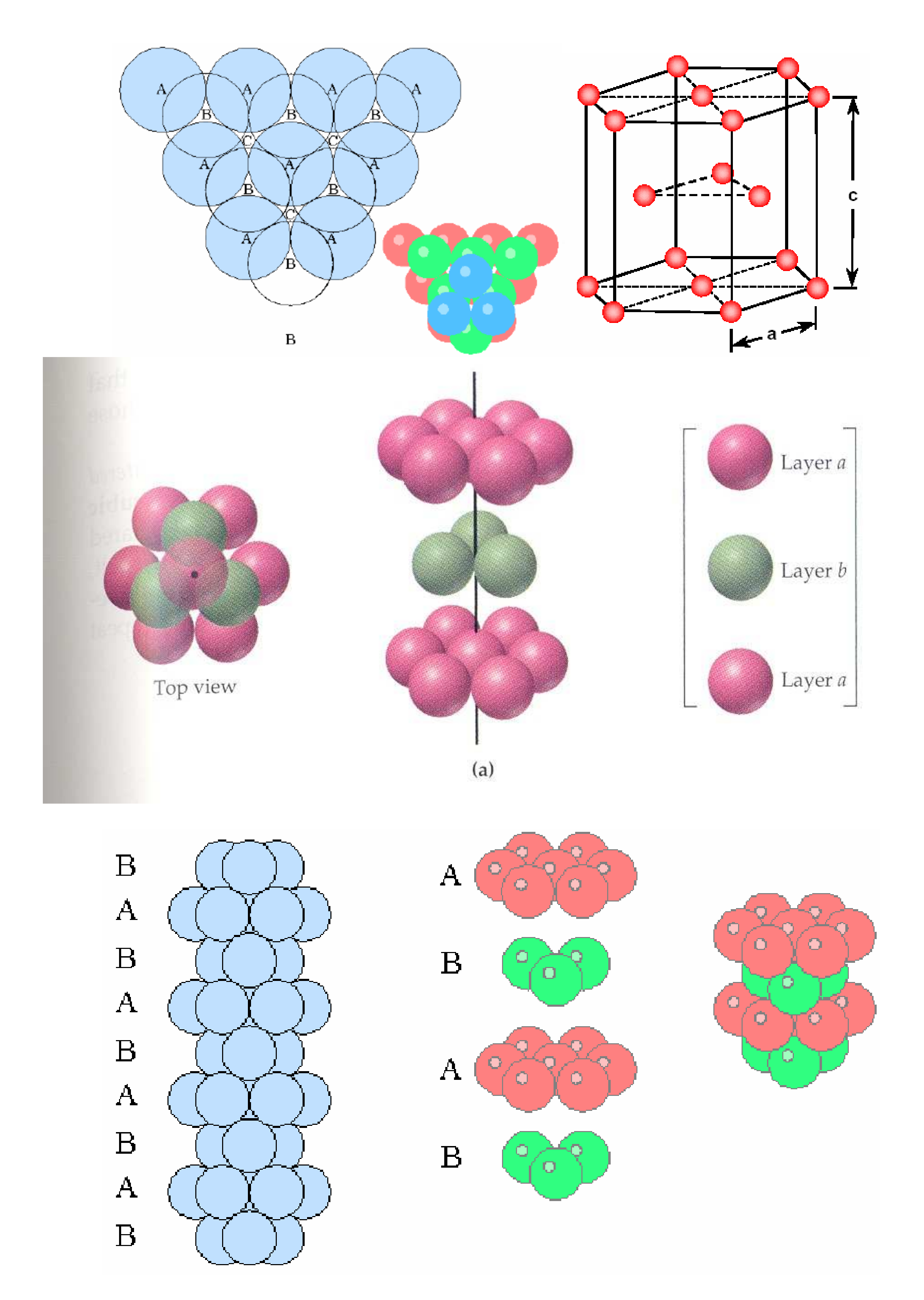


Figura 7.2.3.- Secuencia de apilamiento ABABAB… para el empaquetamiento HC y su relación con la celdilla unidad.

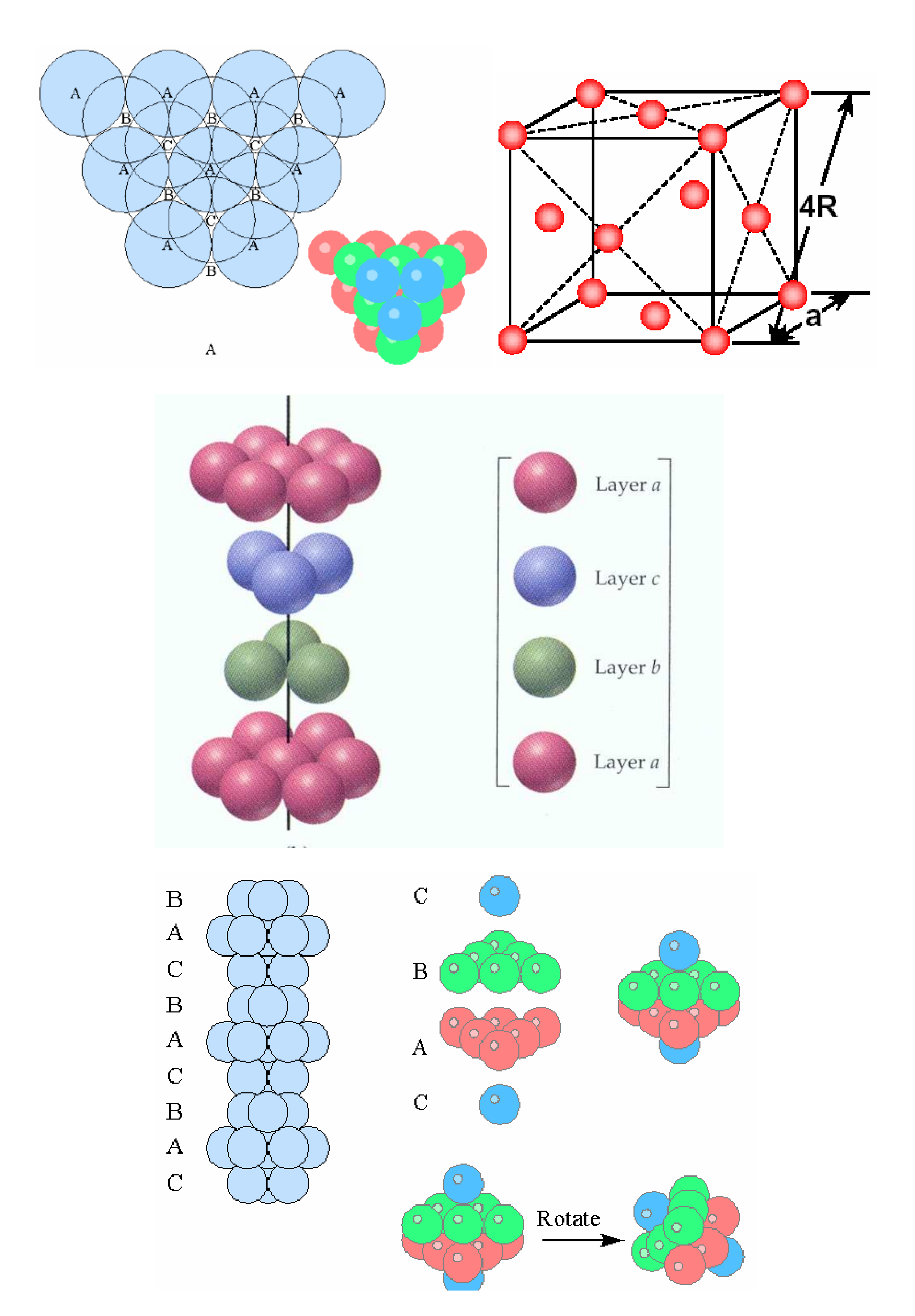
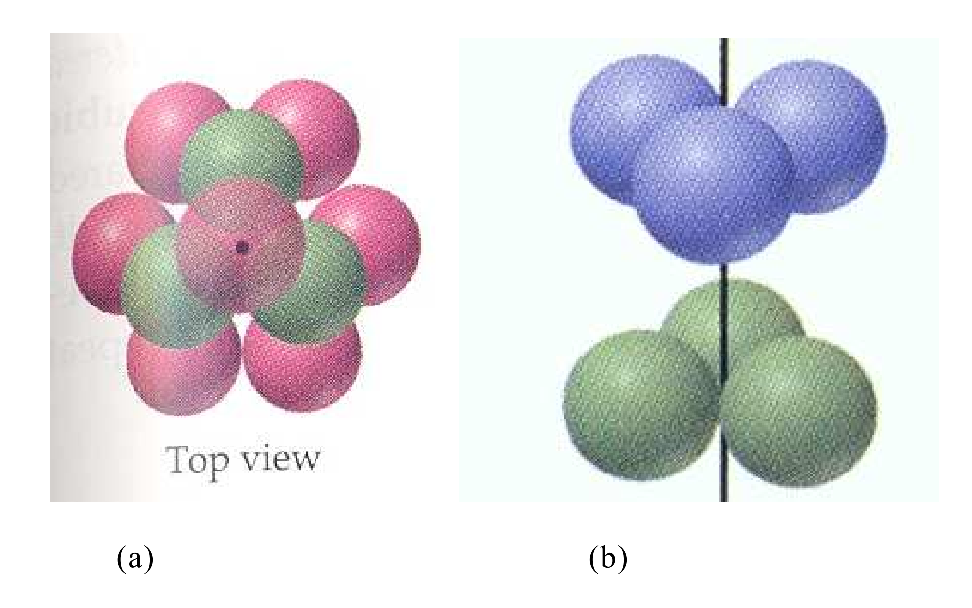


Figura 7.2.4.- Secuencia de apilamiento ABCABC. para el empaquetamiento FCC y su relación con la celdilla unidad.

Cuando los empaquetamientos espaciales densos se utilizan como modelos de las estructuras de los cristales, es importante conocer el número y la clase de los huecos que rodean cada esfera. Si en una capa plana a cada esfera corresponden dos huecos triangulares, en el empaquetamiento espacial denso cada esfera esta rodeada de huecos de dimensiones mayores, que pueden ser de dos clases: tetraédricos y octaédricos

Si un hueco triangular de la capa plana se tapa por arriba con una esfera de la capa siguiente, se obtiene un hueco rodeado de cuatro esferas. Este hueco se llama tetraédrico (Figura 7.2.5.a).

Si el hueco triangular se tapa por arriba no con una esfera, sino con un triangulo de esferas, girado 60° respecto del inferior, resulta un hueco rodeado de seis esferas, que se llama octaédrico, pues si se unen los centros de las seis esferas por líneas rectas se obtiene un octaedro (Figura 7.2.5.b).



(a) (b)

Figura 7.2.5.- (a).- Huecos tetraédricos y (b).- octaédricos.

El cálculo de los huecos se hace también en este caso refiriéndolo a una esfera. En el empaquetamiento mas denso el numero de huecos tetraédricos es dos veces mayor que el numero de los octaédricos. En efecto, cada hueco octaédrico esta rodeado por seis esferas y cada esfera esta rodeada por seis huecos octaédricos, ya que al colocar la capa superior se obtienen tres huecos octaédricos y otros tres idénticos se forman entre la capa que se considera y la que se encuentra debajo de ella. De este modo, cada hueco pertenece a una esfera en $\frac{1}{6}$ parte y, por consiguiente, a una esfera le corresponde $6 \times \frac{1}{6} = 1$ hueco octaédrico.

Puede demostrarse que cada esfera esta rodeada de ocho huecos tetraédricos y cada hueco tetraédrico esta rodeado por cuatro esferas. De aquí que a cada esfera corresponden $8 \times \frac{1}{4} = 2$ huecos tetraédricos.

En la figura 7.2.6 se muestras los huecos tetraédricos y octaédricos existentes en la estructura cúbica centrada en las caras y en el cuerpo. Hay un hueco octaédrico en el centro del cubo y uno en el punto medio de los 12 lados

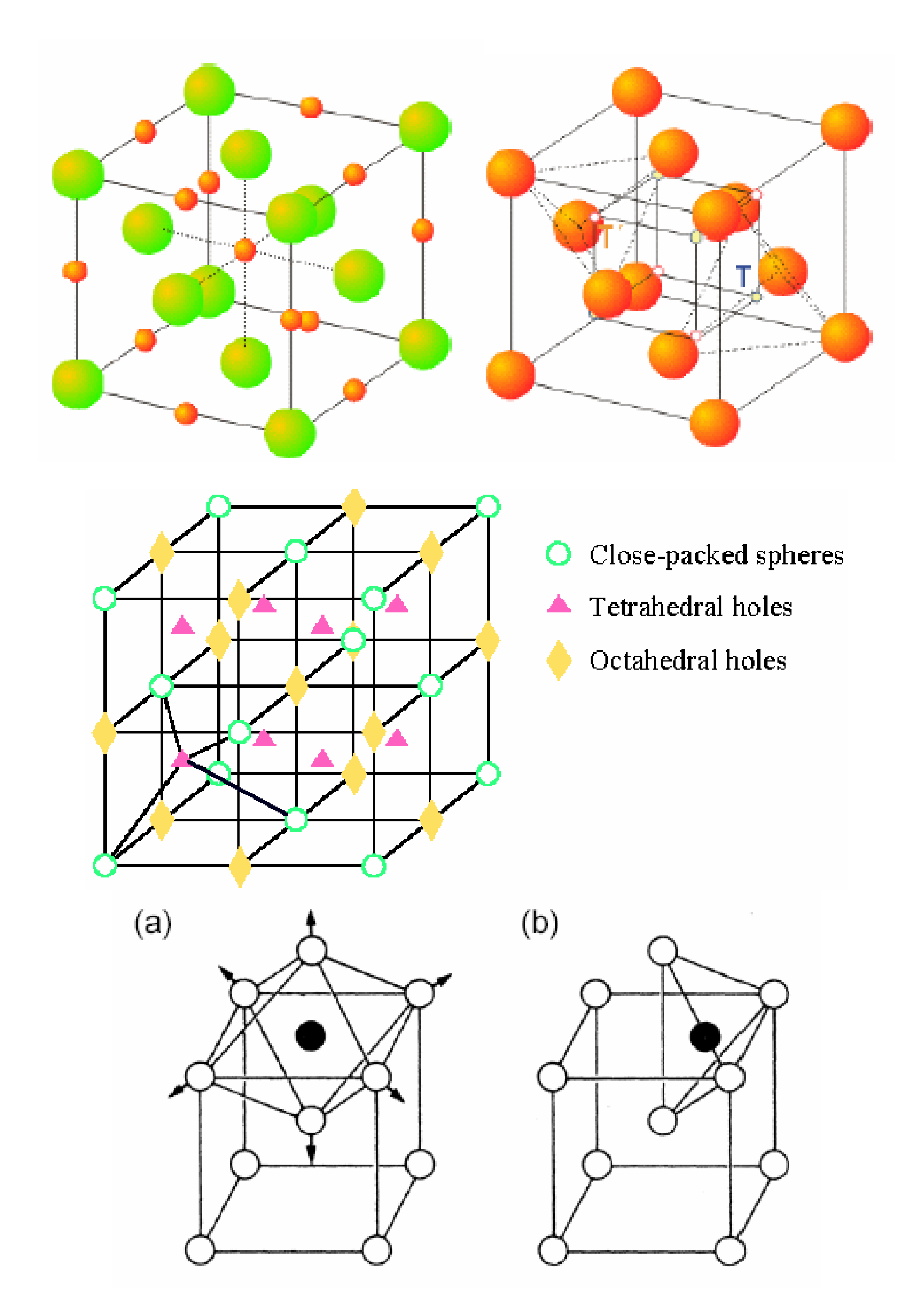


Figura 7.2.6.- Huecos tetraédricos y octaédricos en la estructura cúbica centrada en las caras.

Sólo los iones de un de tamaño apropiado son estables en cada posición intersticial. Un ión que es demasiado pequeño para rellenar el sitio intersticial completamente no es estable. El que rellena justamente el sitio intersticial o el que es ligeramente más grande es estable. El ión más grande que el sitio intersticial hace que iones adyacentes se desvíen del empaquetamiento compacto.

Se puede calcular por simples cálculos geométricos el tamaño de una esfera que cabe exactamente en cada posición intersticial. Esto representa el tamaño mínimo que es estable. El tamaño máximo es aproximadamente el tamaño de la siguiente posición intersticial más grande. Estos rangos de tamaño están basados en la relación entre el radio del catión intersticial y del anión que forma el poliedro anfitrión. Dichas relaciones son útiles en la predicción de los tipos de estructuras que se formarán por las distintas combinaciones de iones. Sin embargo, hay que tener presente que los átomos e iones no son realmente esferas.

Los aniones con un número atómico alto son grandes y pueden ser deformados fácilmente, sobre todo por un catión con una carga alta. Además, la mayor parte de los materiales no tienen un enlace iónico puro, sino que tienen un cierto carácter covalente, que puede afectar el número de coordinación. Así, los iones pueden ajustarse en un mayor rango de números de coordinación que los indicados según las predicciones teóricas basadas en las relaciones de radio crítico.

La tabla 7.2.2 identifica las desviaciones que han sido observadas en el enlace iónico entre varios cationes y el oxígeno. Algunos cationes (Al^{3+}, Na^{+}, Ca^{2+} y la K^{+}) han sido observados en varias coordinaciones diferentes dentro de estructuras de cerámicas.

Tabla 7.2.2.- Número de coordinación y resistencia del enlace entre varios el oxígeno.

Ion	Radius (CN = 4)	Predicted coordination number	Observed coordination number	Strength of electrostatic bond
B^{3+}	0.16	3	3, 4	1 or 3/4
Be^{2+}	0.25	4	4	1/2
Li^{+}	0.53	6	4	1/4
Si^{4+}	0.29	4	4, 6	1
Al^{3+}	0.38	4	4, 5, 6	3/4 or 1/2
Ge^{4+}	0.39	4	4, 6	1 or 2/3
Mg^{2+}	0.51	6	6	1/3
Na^{+}	0.99	6	4, 6, 8	1/6
Ti^{4+}	0.44	6	6	2/3
Sc^{3+}	0.52	6	6	1/2
Cr^{4+}	0.51	6	6, 8	2/3 or 1/2
Ca^{2+}	0.71	6, 8	6, 7, 8, 9	1/4
Ce^{4+}	0.57	6	8	1/2
K^{+}	0.99	8, 12	6, 7, 8, 9, 10, 12	1/9
Cs^{+}	1.21	12	12	1/12

Source: Ref. 5.

Efecto de la carga.

Hasta ahora sólo se ha considerado el efecto del tamaño relativo de los cationes y aniones sobre su disposición en una estructura. La carga sobre cada ión es igualmente importante. La neutralidad eléctrica es requerida en el nivel de celdilla unidad, así como en todas partes de la estructura cristalina. La carga de cada catión y anión debe ser balanceada mutuamente por la carga combinada de los iones circundantes de carga opuesta. Esto da lugar a una limitación sobre las posiciones de los iones en la estructura.

La parte de la carga de cada catión es igual a la valencia del catión V_C dividida por el número de coordinación del catión $(CN)_C$. De la misma manera, la parte de la carga de cada anión es igual al valencia del anión V_A dividida por el número de coordinación del anión $(CN)_A$. Para encontrar el criterio de equilibrio de carga esas dos proporciones deben ser iguales en una estructura cristalina estable, es decir:

$$\frac{|V_C|}{(CN)_C} = \frac{|V_A|}{(CN)_A}$$

Cada una de las proporciones se denomina fuerza o resistencia del enlace. Las fuerzas de enlace para las cerámica oxídicas se dan en la tabla 7.2.2.

8.- Sustituciones químicas en una estructura cristalina.

Si dos iones tienen un tamaño similar, ellos pueden sustituirse el uno al otro en la misma estructura. Esto se denomina solución sólida. En la tabla 8.2.1 se dan iones con tamaños similares que con frecuencia se sustituyen el uno al otro.

El grado de solución sólida varía. Si la carga iónica de un catión es considerablemente diferente de la del catión en la estructura anfitrión, sólo una pequeña cantidad de sustitución puede ocurrir. Por ejemplo, el ión B^{3+} con un radio iónico de 0.26 $\mathring{A}$ sólo puede sustituir menos del 1 % de iones Si^{4+} (r = 0.40 $\mathring{A}$) en el carburos de silicio, SiC. Al contrario, el ión Fe^{2+} con un radio iónico de 0.92 $\mathring{A}$ puede sustituir todo el Mg^{2+} (r = 0.86 $\mathring{A}$) en el Mg_2SiO_4. Esto se denomina como solución sólida completa o continua. Tanto el Mg_2SiO_4 como el Fe_2SiO_4 tienen la misma estructura cristalina y una celdilla unitaria ortorrómbica, así como todas las combinaciones entre ello, s $(Mg, Fe)_2SiO_4$. Sin embargo, tienen unas dimensiones de la celdilla unitaria diferentes y otras propiedades. El ión Fe^{2+} es ligeramente más grande que el ión Mg^{2+} , por lo que la celdilla unitaria del Fe_2SiO_4 tiene unas dimensiones ligeramente más grandes:

Mg_2SiO_4: a = 4.755 $\mathring{A}$, b = 10.198 $\mathring{A}$, c = 5.982 $\mathring{A}$

Fe_2SiO_4: a = 4.820 $\mathring{A}$, b = 10.485 $\mathring{A}$, c = 6.093 $\mathring{A}$

Muchas composiciones tienen las mismas estructuras cristalinas y una solución sólida continua entre ellas.

Tabla 8.2.1.- Iones de tamaño similar que pueden sustituirse unos a otros en estructuras cristalinas.

Valence	Size	Substitutions
+1	Large	Na, K, Rb, Cs
+2	Small	Be, Zn
+2	Medium	Mg, Fe, Ni, Co
+2	Large	Ca, Ba, Sr, Pb
+3	Small	Al, B, Ga
+3	Medium	Al, Fe, Cr, Ti
+3	Large	Y, rare earths (La-Lu)
+4	Small	Si, Ge
+4	Medium	Ti, Zr; V, W, Sn, Hf, Nb, Mo
+4	Large	Th, U
+5	Medium	Ta, Nb, As, V, Sb
−1	Large	Cl, Br, I
−2	Large	O, S, Se

Source: Ref. 2.

9.- Estructuras derivadas.

Los conceptos de cristaloquimica estudiados hasta ahora representan sólo una pequeña parte de las opciones que pueden ser usadas para modificar una estructura cristalina y, simultáneamente, cambiar las propiedades de las cerámicas. Otras opciones importantes incluyen el ordenamiento, la no estequiometría, el relleno y la distorsión. Estas estructuras se denominan estructuras derivadas.

9.1.- Ordenamiento.

Como el nombre indica, el ordenamiento implica la colocación del anfitrión e iones de substitución en un modelo ordenado, repetitivo en lugar de en un modelo arbitrario. Esto termina en una diferencia entre los sitios de átomo del anfitrión e iones de substitución, que conducen a distorsiones en la estructura o a un cambio de las dimensiones de la célula de unidad. Estos determinan un cambio del comportamiento del material. El ordenamiento a menudo pasa cuando el tamaño del ión de substituto es considerablemente diferente del tamaño del ión de anfitrión. Lo siguiente es un par de ejemplos.

Ejemplo 1.

El Mn^{2+} y el Fe^{2+} tienen radios iónicos de 0.97 Å y 0.92 Å, respectivamente, de tal modo que ellos se distribuyen al azar en el compuesto $(Mn, Fe)CO_3$ resultando de ello una solución sólida completa entre el $MnCO_3$ y el $FeCO_3$.

El $CaCO_3$ y $MgCO_3$ tienen la misma estructura cristalina que el $MnCO_3$, $FeCO_3$ y $(Mn,Fe)CO_3$. Sin embargo, cuando el ión Ca^{2+} sustituye al Mg^{2+} en el $MgCO_3$ o el ión Mg^{2+}sustituye al Ca^{2+} en el $CaCO_3$, se forma una estructura ordenada de composición $CaMg(CO_3)_2$ debido a la diferencia en los radios iónicos del Ca^{2+} (r = 1.14 Å) y del Mg^{2+} (r = 0.86 Å). La estructura nueva tiene capas alternadas con iones Ca^{2+} y Mg^{2+}. En la capa del Ca la distancia interatómica CaO es de 2.390 Å un y en la capa del Mg la distancia del enlace Mg-O es de 2.095 Å.

Ejemplo 2.

El ordenamiento en el $CaMg(CO_3)_2$ sólo esta presente en los lugares de red octaédricos y determina dos posiciones cristalográficas octaédricas distintas. En algunas estructuras, el ordenamiento puede ocurrir en los lugares de red tetraédricos o en ambos tanto en lugares octaédricos como tetraédricos. Por ejemplo, en el compuesto γ -$Li_2ZnMn_3O_8$ un ión Li^+ se ordena con el ión Zn^{2+} en sitios de tetraédricos. mientras que el otro ión Li^+ se ordena con tres iones Mn^{2+} en sitios de octaédricos. En este caso y en otros muchos el ordenamiento esta inducido por la diferencia de carga entre los iones.

9.2.- No estequiometría.

En el segundo tipo de estructura derivada esta implicada la estequiometria y la presencia de lugares vacantes en la red o el exceso de iones intersticiales. La estequiometria se refiere a la composición de un material y a la colocación de los átomos dentro de la estructura cristalográfica. Una cerámica estequiométrica tiene todas las posiciones de red ocupadas según la estructura y composición ideal. Por su parte, una cerámica no estequiométrica tiene un deficit de cationes o aniones acomodados por puestos vacantes en las posiciones adyacentes de iones de carga opuesta para mantener el equilibrio de carga.

La wüstita tiene la composición no estequiométrica $Fe_{0.95}O$ y contiene lugares vacantes en algunas posiciones del catión. Asimismo, la circonia, ZrO_2 , dopado con Ca ($Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$) contiene lugares vacantes de oxígeno y el $Zn_{1-x}O$ tiene cationes el lugares intersticiales. Todos son tipos de estructuras con defecto y tienen propiedades eléctricas interesantes.

9.3.- Relleno (Stuffing).

El tercer tipo de estructura derivada es la rellenada. Esto implica la sustitución de un ión de valencia inferior por un ión de valencia más alta y el “relleno" de un ión adicional en la estructura cristalina para equilibrar la carga. Muchas de las composiciones de los silicatos son estructuras derivadas de relleno de formas del SiO_2.

El SiO_2 consiste en tetraedros SiO_4 que se unen formando una estructura de red tridimensional compartiendo vértices. La estructura tiene espacios abiertos relativamente grandes entre los tetraedros. Una parte de los iones Si^{4+} puede ser sustituida por iones $A1^{3+}$, que tienen un radio iónico similar. Por cada ión Si^{4+} sustituido, el equivalente a un ión con carga +1 es rellenado en los espacios abiertos de la estructura cristalina para obtener el equilibrio de la carga. Los iones típicos que son rellenados en la estructura incluyen al Na^+, K^+, NH_4^+, Ba^{2+}, Ca^{2+} y Sr^{2+} . Además de los tetraedros SiO_4, una variedad de otras coordinaciones tetraedricas pueden estar implicadas: GeO_4, GaO_4, AlO_4, ZnO_4, MgO_4, LiO_4, SO_4, PO_4, BeO_4, BeF_4, FeO_4 y LiF_4. Con frecuencia dos tetraedros diferentes pueden presentarse en una estructura simple. En algunos casos esto determina un ordenamiento como en el $KAlSiO_4$ o el NH_4LiSO_4. En otros casos las posiciones de substitución son arbitrarias (desordenadas), tale como el $BaMgSiO_4$.

Ejemplos adicionales de estructuras derivados de relleno son: $BaAl_2O_4$, $BaFe_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $NaAlSiO_4$, $BaZnGeO_4$, $KLiBeF_4$, $PbGa_2O_4$, $CsBePO_4$ y $BaSrFe_4O_8$.

9.4.- Distorsión.

La estructura final derivada implica la distorsión de la estructura original. Esto típicamente pasa cuando los iones que entran en sustitución tienen una diferencia significativa en el radio iónico o valencia en comparación con los iones anfitrión. Los tamaños de las unidades estructurales tetraedricas u octaédricas para el ión de anfitrión y el ión que lo sustituye son diferentes, por lo que se forma una estructuras cristalina más compleja y de menor simetría.

Puesto que unidades poliédricas estructurales (poliedros de coordinación) separadas s enlazan juntas para formar la estructura total, con frecuencia ocurren distorsiones en cada poliedro, es decir las distancias interatómicas catión-anión son diferente para los iones diferentes en el poliedro. El ordenamiento a menudo acompaña a las distorsiones

10.- Estructuras cristalinas cerámicas.

10.1.- Introducción.

La mayoría de las cerámicas son compuestos formados por elementos metálicos y no metálicos cuyos enlaces interatómicos pueden ser de carácter totalmente iónico, de carácter predominantemente iónico con algún carácter covalente, de carácter predominantemente covalente con algún carácter iónico o de carácter totalmente covalente . El termino "cerámica" proviene de la palabra griega "keramikos", que significa "cosa quemada", indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción.

Puesto que el enlace atómico en los materiales cerámicos es parcialmente o totalmente iónico, muchas estructuras cristalinas de los materiales cerámicos pueden ser pensadas como compuestas de iones eléctricamente cargados en lugar de átomos. Puesto que las cerámicas están compuestas usualmente por al menos dos elementos y a menudo por más de dos, sus estructuras cristalinas son generalmente más complejas que la de los metales.

La mayoría de las estructuras cristalinas consisten en disposiciones compactas de los aniones con uno o más tipos de cationes posicionados en huecos tetraédricos u octaédricos. En estas estructuras tiende a predominar el enlace iónico. Otras estructuras cristalinas cerámicas consisten en tetraedros y/o octaedros aislados que se unen entre si compartiendo vértices o caras. Estas estructuras no presentan un empaquetamiento elevado y poseen un grado alto de enlace covalente direccional.

10.2.- Estructuras cerámicas con un solo elemento.

Las estructuras cristalinas cerámicas con un solo elemento no son muy abundantes. La más importante es la estructura tipo [Diamante] que esta compuesta por el carbono, que es un elemento que existe en varias formas polimórficas, así como en estado amorfo. El tratamiento de los materiales de carbono se centrara en las estructuras y características del grafito, el diamante y los fullerenos, y también sobre sus aplicaciones actuales y potenciales.

10.2.1.- Diamante , $\left[C\right]$.

El diamante es un polimorfo metaestable de carbono a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Su estructura cristalina es una variante de la blenda, en la cual los átomos de carbono ocupan todas las posiciones (tanto las del Zn como las del S), tal como se ilustra en la celdilla unidad mostrada en la figura 10.2.1.1 . Así, cada átomo de carbono esta unido con otros cuatro átomos de carbono y estos enlaces son totalmente covalentes y fuertes, compartiendo un electrón con cada uno de los 4 átomos de carbono que lo rodean.

Cada átomo de carbono esta en el centro de un tetraedro o en uno de sus 4 vértices, siendo todas las posiciones de red equivalentes. El número de coordinación es 4 y la formula de coordinación $C^{[4]}$.

Esta se denomina la estructura cristalina cúbica del diamante, la cual también se encuentra en otros elementos del Grupo IVA de la tabla periódica (por ejemplo, germanio y silicio).

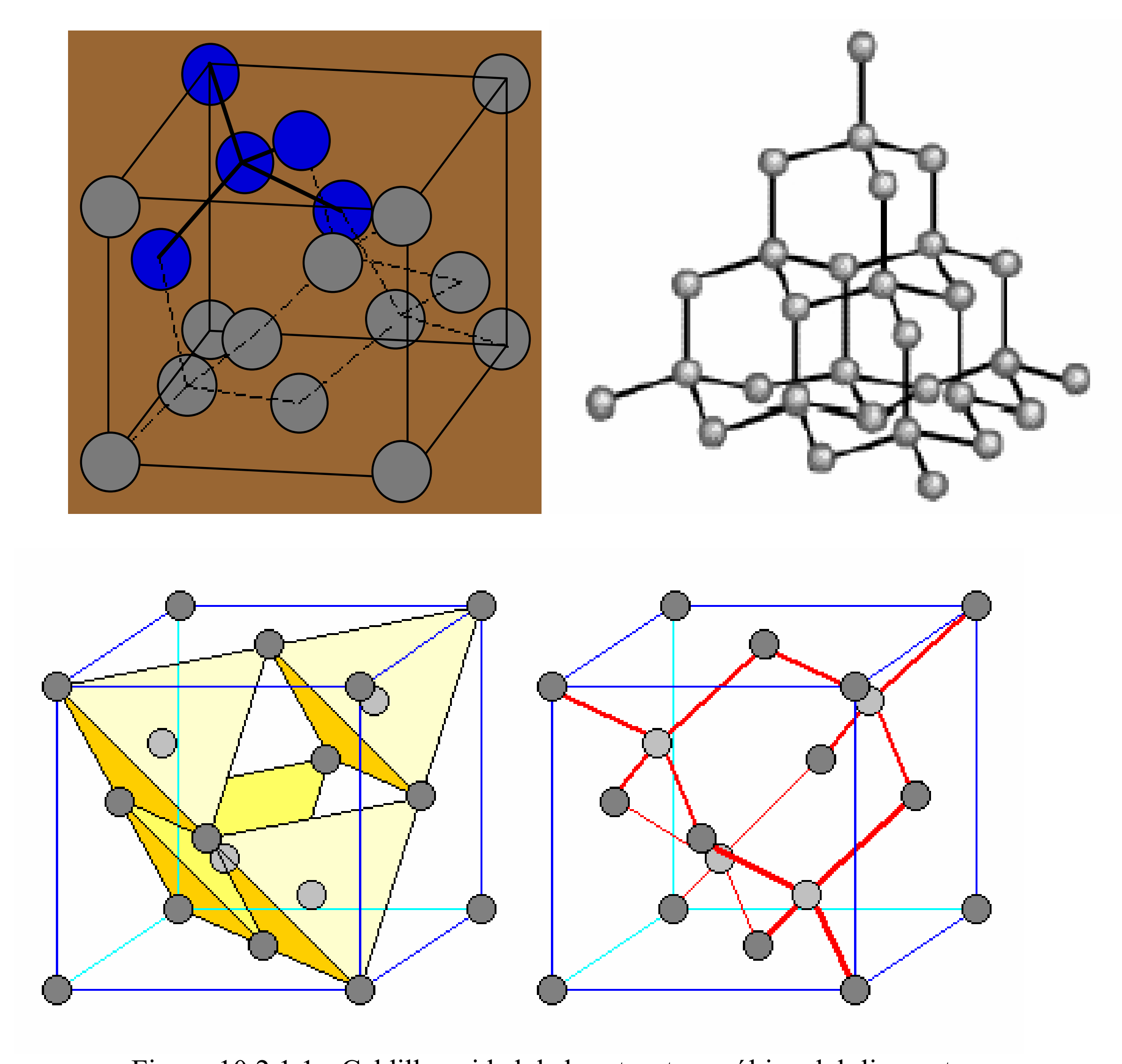


Figura 10.2.1.1.- Celdilla unidad de la estructura cúbica del diamante.

La estructura del Diamante está basada en la red cúbica centrada en las caras o fcc. La celda primitiva consiste en dos redes fcc, la primera centrada en el punto (0,0,0), y la segunda está centrada en el (¼,¼ ,¼), o sea que está desplazada ¼ respecto la diagonal del cubo de la primera red.

La característica de la estructura del Diamante es el enlace tetraédrico, en el cual cada átomo está enlazado con otros cuatro átomos vecinos. La estructura del Diamante está relativamente vacía, la máxima proporción de espacio ocupado por esferas sólidas es 0.34, lo cual representa un 46% del espacio ocupado por las estructuras hcp o fcc. En la siguiente tabla aparecen elementos con estructura del Diamante.

Cristal	*a* (Å)	*Cristal*	*a* (Å)
C (Carbono)	3,56	Ge (Germanio)	5,65
Si (Silicio)	5,43	Sn (Estaño)	6,46

Aquí el parámetro *a* corresponde a la arista de la celda cúbica.

Las propiedades físicas del diamante hacen que sea un material muy atractivo. Es extremadamente duro (el material mas duro conocido), modulo elástico elevado, tiene muy baja conductividad eléctrica y gran estabilidad a temperaturas altas (sobre 3700 ºC) en atmósferas no oxidantes. Estas características se deben a su estructura cristalina y al fuerte enlace covalente. También tiene una alta conductividad térmica, lo cual no es usual en un material no metálico.

10.2.2.- Grafito.

El grafito es otro polimorfo del carbono, que tiene una estructura cristalina (Figura 10.2.2.1) bien distinta de la del diamante y es también mas estable que el diamante a temperatura y presión ambiente. La estructura del grafito esta compuesta por capas de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente. Dentro de las capas, cada átomo de carbono esta unido a tres átomos coplanares por enlaces covalentes. El cuarto electrón de enlace participa en enlaces de tipo de Van der Waals entre las capas. Como consecuencia de estos enlaces interplanares débiles, la separación interplanar es fácil lo cual origina las excelentes propiedades lubricantes del grafito. También la conductividad eléctrica es relativamente alta en las direcciones cristalinas paralelas a las láminas hexagonales.

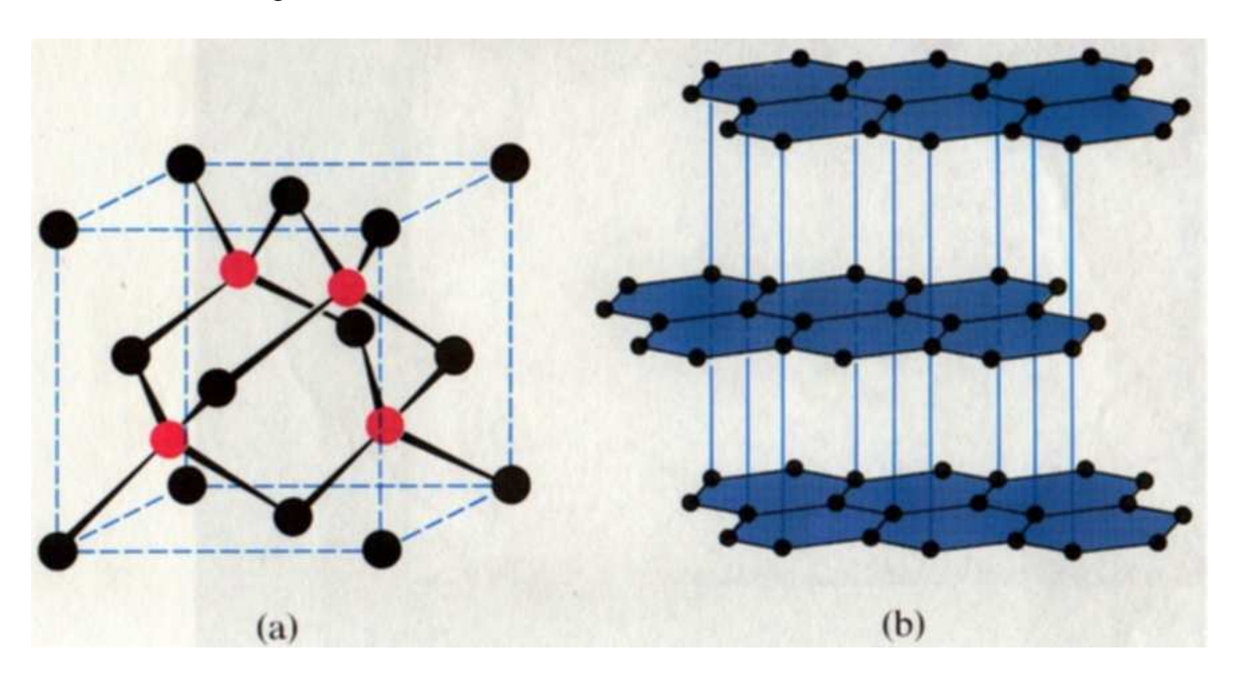


Figura 10.2.2.1.- Estructura del grafito comparada con la del diamante.

Otras propiedades destacables del grafito son: alta resistencia y buena estabilidad química a temperaturas elevadas y en atmósferas no oxidantes, alta conductividad térmica, bajo coeficiente de dilatación térmica y alta resistencia al choque térmico, alta absorción de gases y fácil mecanización. El grafito se utiliza en elementos calefactores de hornos eléctricos, como electrodo para soldadura por arco, en crisoles metalúrgicos, en moldes para aleaciones metálicas y cerámicas, como refractario y aislador a alta temperatura, toberas de cohetes, reactores químicos, contactos eléctricos, resistencias, electrodos para baterías y dispositivos de purificación de aire.

10.2.3.- Fullerenos.

Esta forma polimórfica del carbono fue descubierta en 1985. Existe en forma molecular, y consiste en una red esférica de 60 átomos de carbono. Una molécula sencilla se indica por C_{60}. Cada molécula esta compuesta por grupos de átomos de carbono que están enlazados uno junto a otro para formar configuraciones geométricas de hexágonos (6 átomos de carbono) y pentágonos (cinco átomos de carbono). Una molécula de este tipo se muestra en la figura 10.2.3.1, y posee 20 hexágonos y 12 pentágonos, los cuales están colocados de tal manera que no hay dos pentágonos que compartan un mismo lado. La superficie molecular exhibe la simetría de un balón de fútbol. El material formado por moléculas de C_{60} es conocido por el nombre buckminsterfullereno, en honor a R. Buckminster Fuller

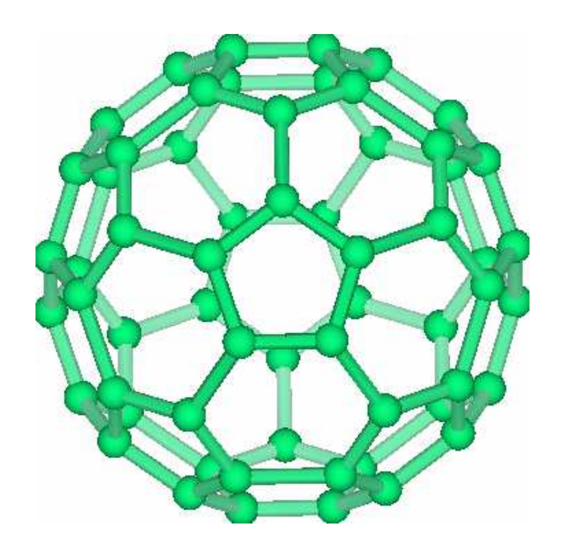


Figura 10.2.3.1.- Estructura de una molécula C_{60}.

El diamante y el grafito se denominan sólidos reticulares porque todos los átomos de carbono forman enlaces primarios con átomos adyacentes a través de todo el sólido. Por el contrario, los átomos de carbono en el buckminsterfullereno se unen unos a otros para formar las moléculas esféricas. En el estado sólido, las unidades C_{60} forman una estructura cristalina y se empaquetan formando una red cúbica centrada en las caras (Figura 10.2.3.2) con una celdilla unidad de 1.41 nm de lado. Cada molécula en el buckminsterfullereno se comporta como un átomo individual. El material sólido puro y cristalino tiene una densidad baja (1.65 g/cm^3), es relativamente blando y es un aislante eléctrico [conductividad eléctrica menor que 10^{-7} $(\Omega.m)^{-1}$

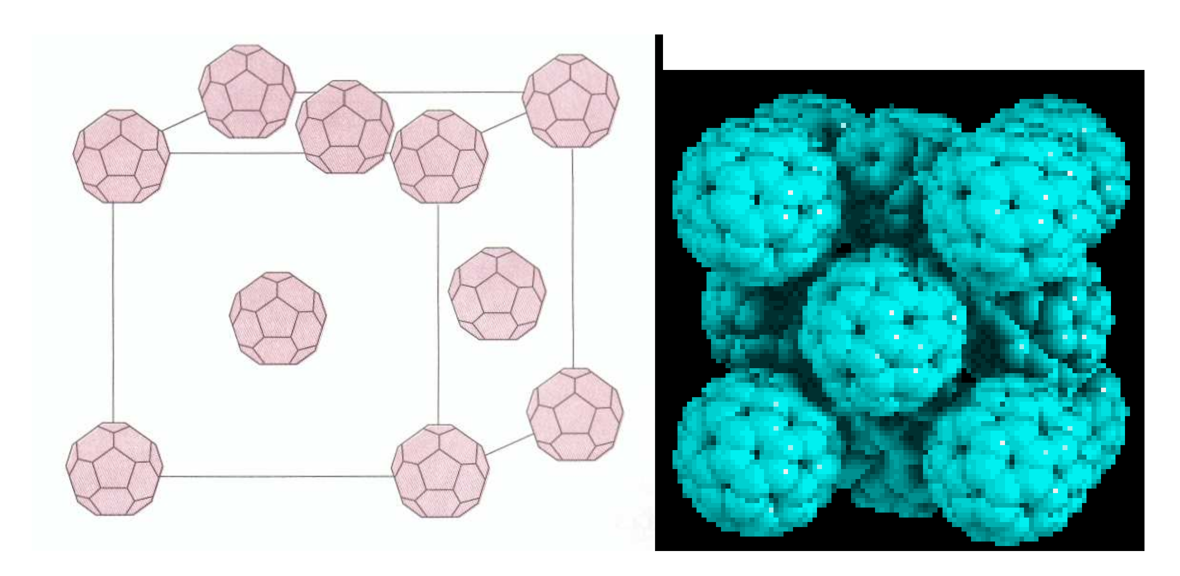
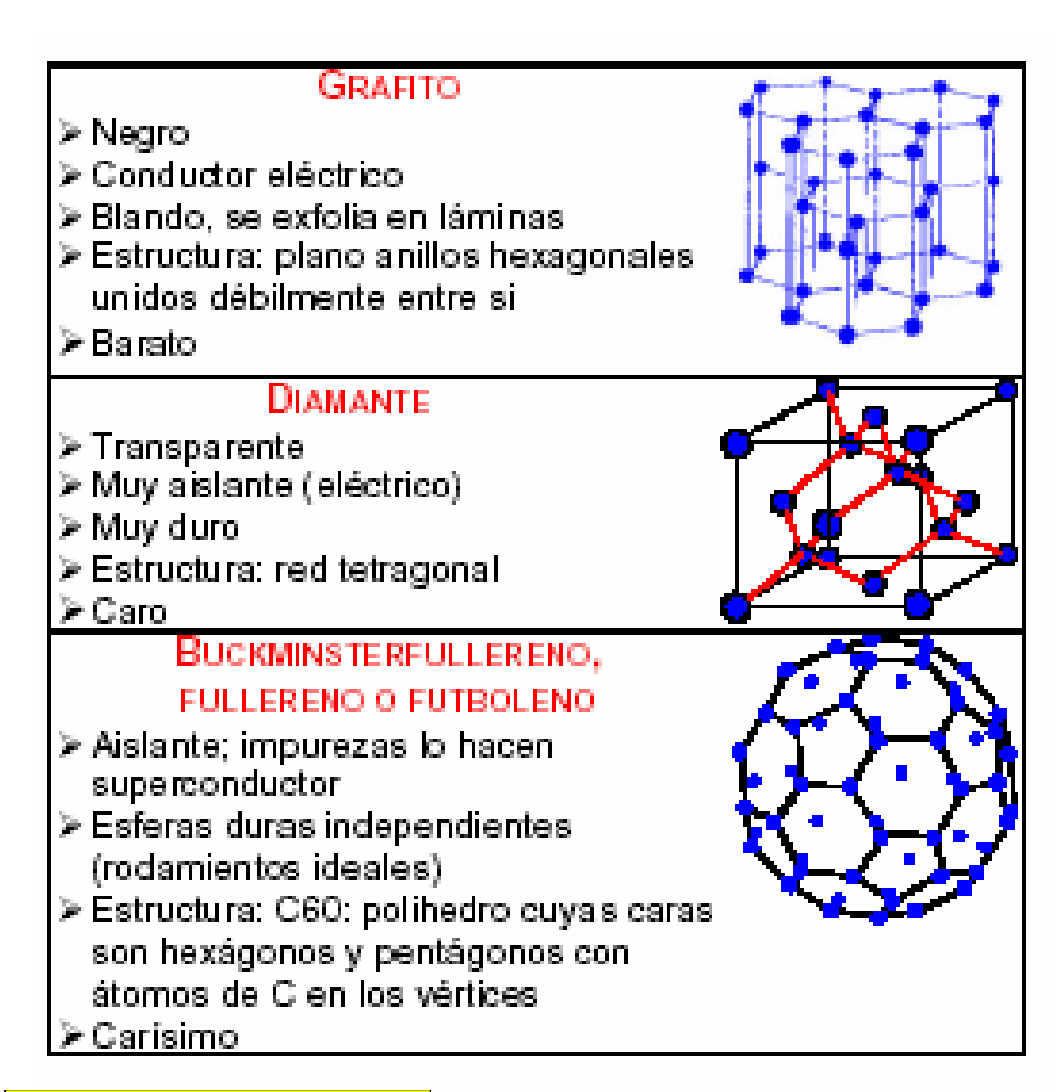


Figura 10.2.3.2.- Celdilla unidad de un "buckminsterfullereno" formado por una distribución centrada en las caras de moléculas C_{60}.

Actualmente los fullerenos con mayor interés tecnológico son aquellos que contienen impurezas de metales alcalinos, específicamente potasio. Cuando se añade potasio en un porcentaje de 3 iones K^+ por molécula de C_{60}, el material resultante (K_3C_{60}) tiene una alta conductividad eléctrica y posee las características de un metal. En cuanto a la estructura cristalina, los iones K^+ ocupan todas las posiciones intersticiales tetraédricas y octaédricas en la estructura cristalina FCC. Por tanto, podemos considerar que el K_3C_{60} es un metal molecular, el primero que ha sido descubierto. Además, este material se comporta como un superconductor a 18 K.

En la figura 10.2.3.3 se da una comparación de diversas características del grafito, diamante y fullerenos



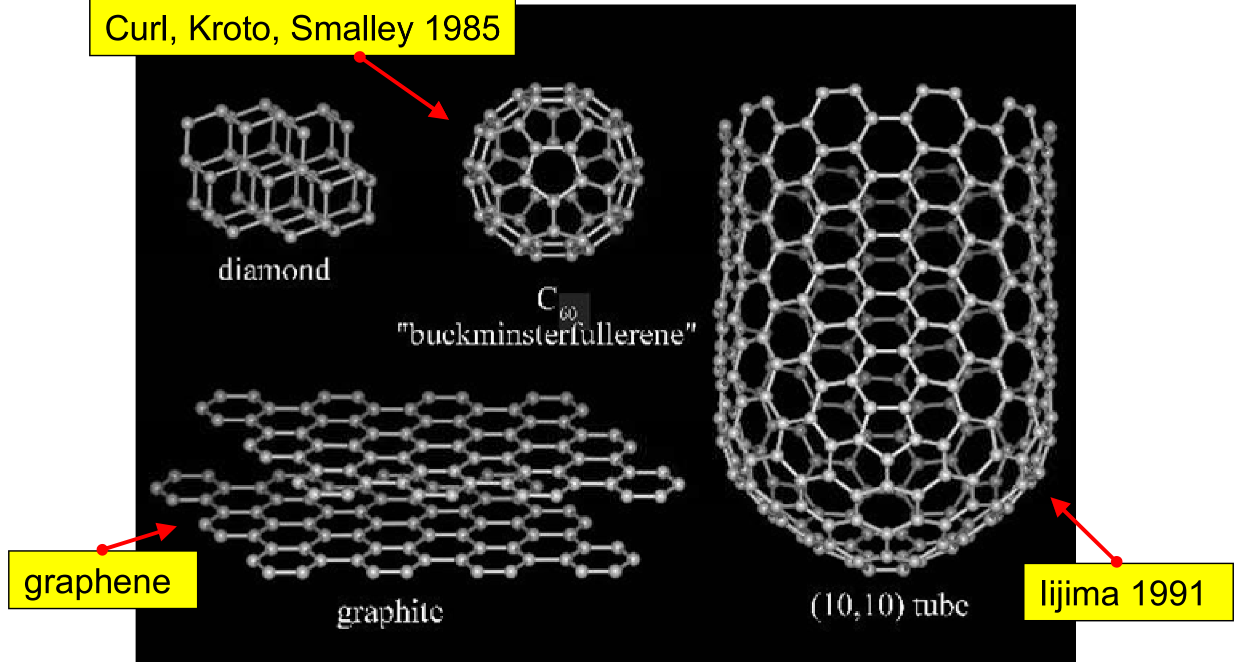


Figura 10.2.3.3.- Comparación de diversas características del grafito, diamante y fullerenos.

10.3.- Estructuras cerámicas binarias.

10.3.1.- Introducción.

La expresión binaria se refiere a una estructura con dos lugares atómicos distintos, uno para el anión y otro para el catión. Para un compuesto dado existe una variedad de elementos que pueden entrar en solución sólida en dichos lugares atómicos sin que cambie la estructura. Así, el término binario identifica el número de lugares atómicos y no el de los elementos químicos. En la tabla 10.3.1.1 se muestran diversas estructuras binarias importantes y algunas de sus características.

Tabla 10.3.1.1.- Estructuras cerámicas binarias.

Structure name	General formula	Coordination formula	Anion packing	Fraction cation sites occupied	Examples
[Rock salt]	AX	$A^{[6]}X^{[6]}$	Cubic close-packed	All octahedral	NaCl, KCl, LiF, MgO, VO, NiO
[Cesium chloride]	AX	$A^{[8]}X^{[8]}$	Simple cubic	All cubic	CsCl, CsBr, CsI
[Zinc blende]	AX	$A^{[4]}X^{[4]}$	Cubic close-packed	1/2 Tetrahedral	ZnS, BeO, β-SiC
[Würtzite]	AX	$A^{[4]}X^{[4]}$	Hexagonal close-packed	1/2 Tetrahedral	ZnS, ZnO, α-SiC, BeO, CdS
[Nickel arsenide]	AX	$A^{[6]}X^{[6]}$	Hexagonal close-packed	All octahedral	NiAs, FeS, FeSe, CoSe
[Fluorite]	AX_2	$A^{[8]}X_2^{[4]}$	Simple cubic	1/2 Cubic	CaF_2, ThO_2, CeO_2, UO_2, ZrO_2, HfO_2
[Rutile]	AX_2	$A^{[6]}X_2^{[3]}$	Distorted close-packed	1/2 Octahedral	TiO_2, GeO_2, SnO_2, PbO_2, VO_2, NbO_2
Silica types	AX_2	$A^{[4]}X_2^{[2]}$	Connected tetrahedra	—	SiO_2, GeO_2
[Antifluorite]	A_2X	$A_2^{[4]}X^{[8]}$	Cubic close-packed	All tetrahedral	Li_2O, Na_2O, sulfides
[Corundum]	A_2X_3	$A_2^{[6]}X_3^{[4]}$	Hexagonal close-packed	2/3 Octahedral	Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_3, Ga_2O_3, Rh_2O_3

10.3.2.- Estructuras cristalinas del tipo $[AX]$.

Algunos de los materiales cerámicos más comunes son aquellos en los cuales el número de cationes y aniones es el mismo. Estos se refieren a menudo como compuestos AX, donde A indica el catión y X el anión. Existen varias estructuras cristalinas distintas para los compuestos AX, cada una de ellas se describe mediante el nombre de un material común que tiene esta particular estructura.

10.3.2.1.- Estructura cristalina $[Sal\ de\ roca]$, $A^{[6]}X^{[6]}$.

Quizás la estructura cristalina mas común del tipo $[Sal\ de\ roca]$ es la del cloruro sódico, por lo cual también se denomina $[NaCl]$. El numero de coordinación tanto para los cationes como para los aniones es 6, y, por consiguiente, el cociente entre el radio del catión y del anión esta comprendido entre 0.414 y 0.732 (La relación $\frac{Na^+}{Cl^-} = 0.564$).

Una celdilla unidad de esta estructura cristalina (Figura 10.3.2.1.1), cuyo parámetro de red es a = 0.282 nm, se puede generar a partir de una estructura cúbica centrada en las caras de aniones con los cationes situados uno en el centro del cubo y otro en el centro de los doce lados del cubo. Una estructura cristalina equivalente se forma a partir de una estructura cúbica centrada en las caras formada por cationes. Por consiguiente, la estructura cristalina del cloruro sódico puede ser imaginada como formada por dos redes cúbicas centradas en las caras interpenetrantes, una compuesta de cationes y la otra de aniones.

En la estructura de NaCI los aniones de mayores dimensiones Cl forman un empaquetamiento cúbico denso, en el cual todos los huecos octaédricos están ocupados por los cationes Na, en tanto que los huecos tetraédricos están totalmente desocupados. La red de NaCl puede considerarse como el conjunto de dos estructuras centradas en las caras, cada una de las cuales contiene únicamente iones de un solo signo. La estructura consiste de una alternancia de cationes y aniones a lo largo de cada uno de los tres ejes de la celda unitaria (Direcciones cristalográficas $[100]$, $[010]$ y $[001]$).

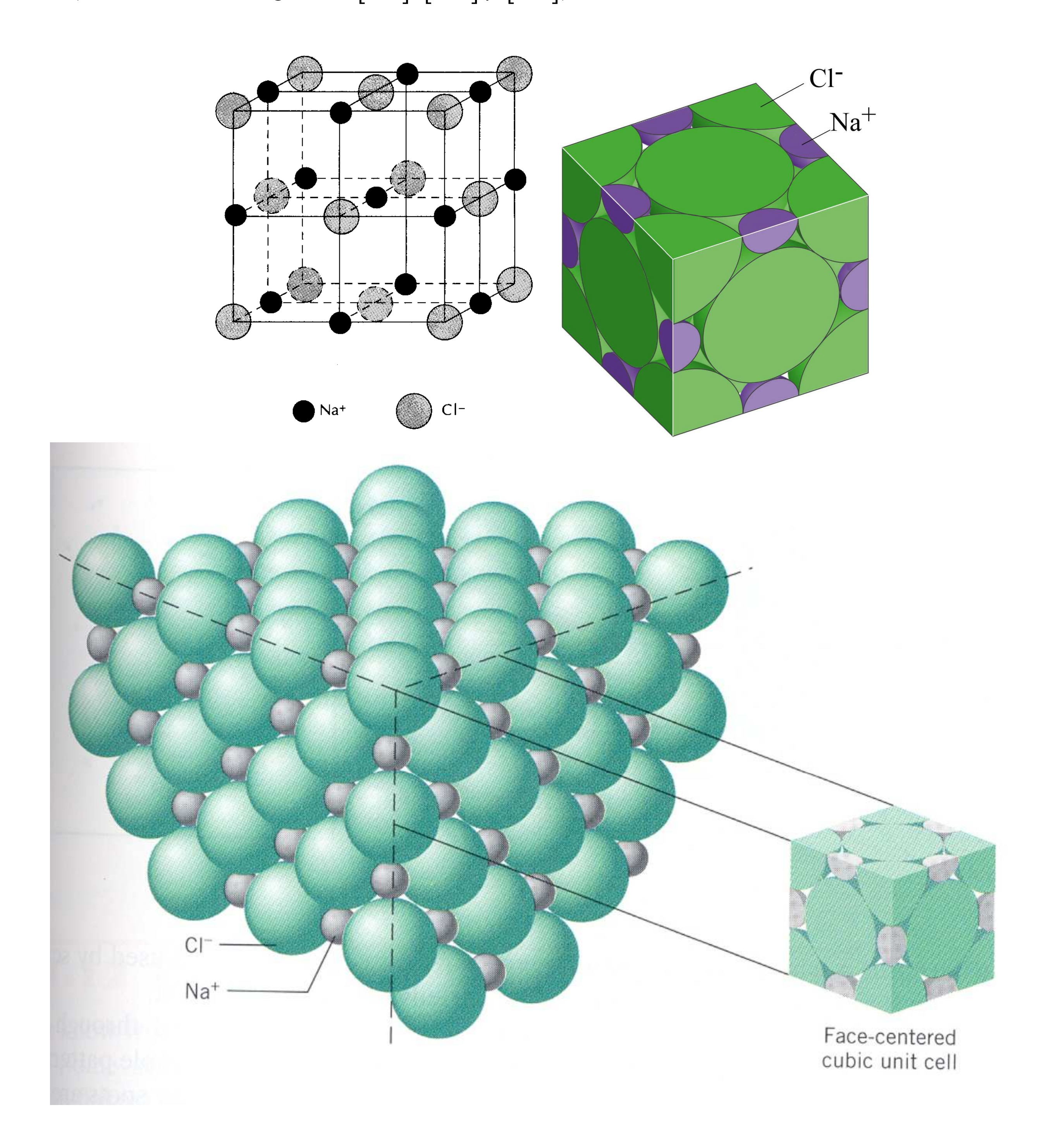


Figura 10.3.2.1.1.- Estructura cristalina del cloruro de sodio , ClNa.

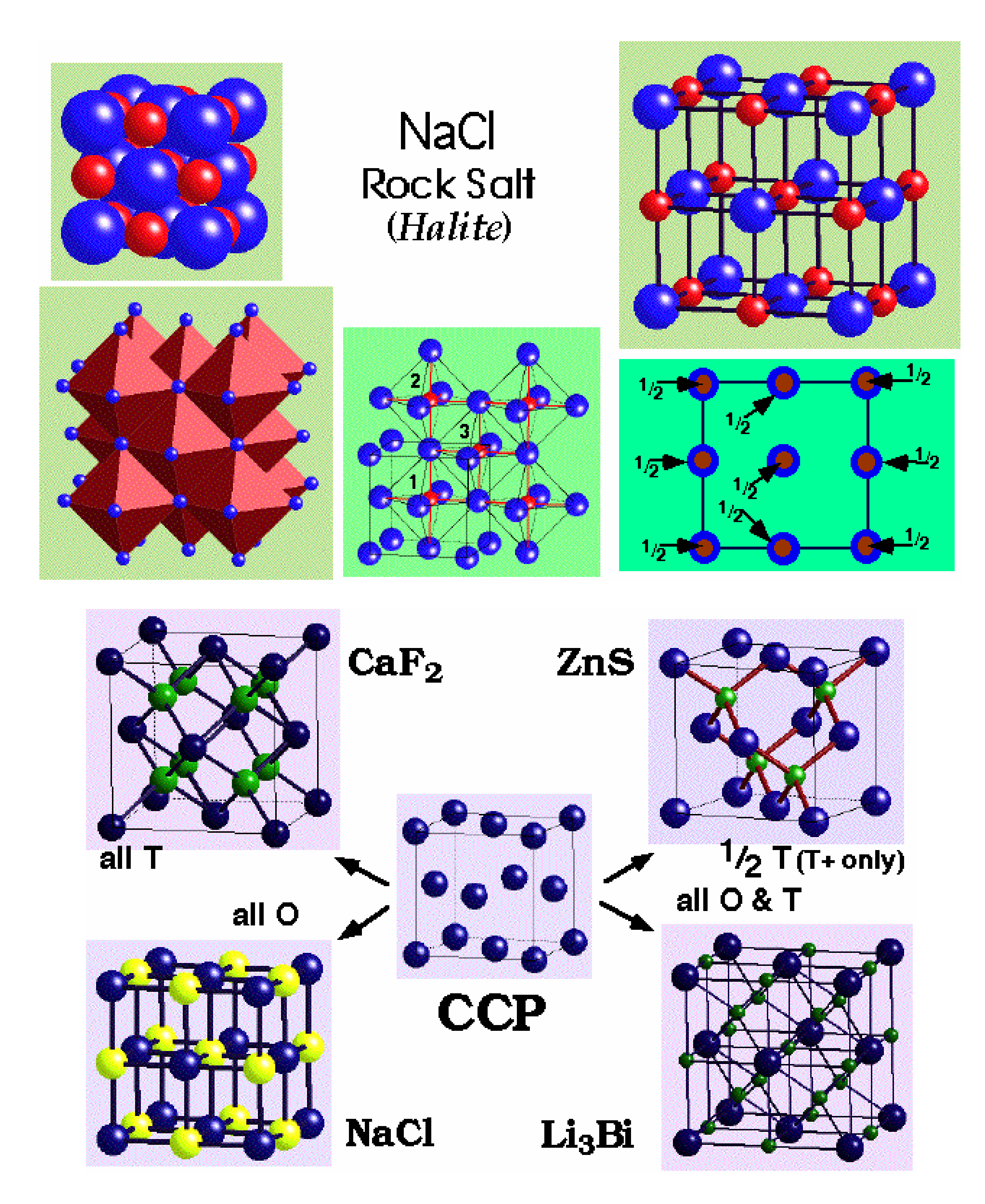


Figura 10.3.21.1.- Estructura cristalina del cloruro de sodio , ClNa.

Otros materiales comunes que tienen esta estructura cristalina son el KCl, KBr, LiF, MgO, CaO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO , CoO, NiO y los sulfuros de elementos alcalino térreos. El enlace atómico es mayoritariamente iónico, especialmente en los compuestos con iones monovalentes.

La estructura cristalina, al tener simetría cúbica, puede ser considerada en términos de una distribución FCC de planos compactos de aniones, siendo todos los planos del tipo {111}. Los cationes se colocan en las posiciones octaédricas para tener a su alrededor 6 aniones. Además, todas las posiciones octaédricas están llenas, ya que existe una posición octaédrica por anión y el cociente entre aniones y cationes es 1:1.

10.3.2.2.- Estructura cristalina $\left[Arseniuro\ de\ niquel\right]$, $A^{[6]}X^{[6]}$.

La estructura cristalina $\left[Arseniuro\ de\ niquel\right]$ incluye el mismo rango de tamaño de cationes que la estructura $\left[NaCl\right]$, excepto que los aniones se disponen en un ordenamiento hexagonal compacto en vez de cúbico centrado en las caras (Figura 10.3.2.2.1). Tanto los aniones como los cationes tienen un número de coordinación igual a 6. El níquel se encuentra situado en los huecos octaédricos. Otros compuestos que tienen esta estructura cristalina $\left[NiAs\right]$ son el NiAs, FeS, FeSe y CoSe.

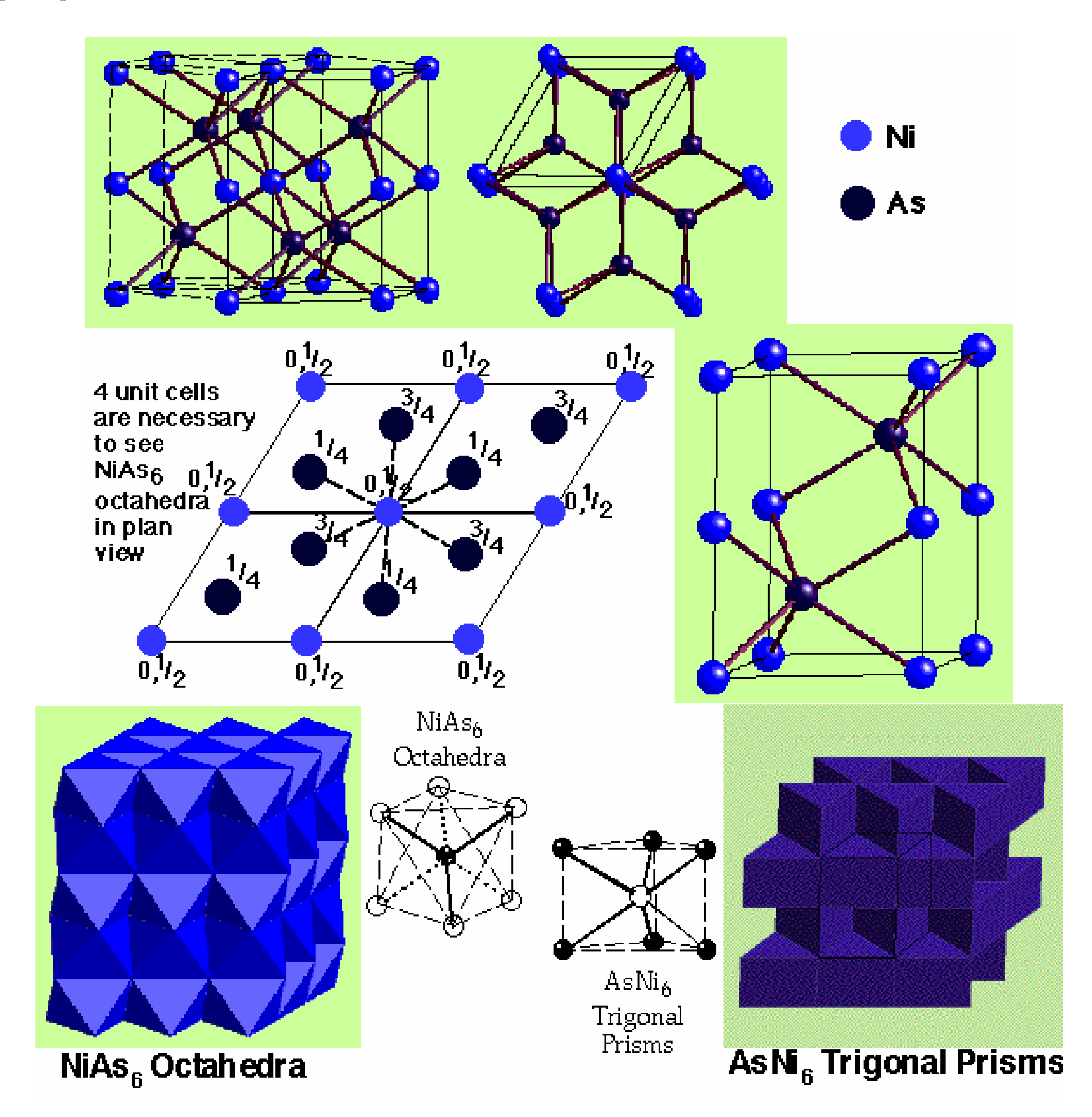


Figura10.3.2.2.1.- Estructura cristalina del arseniuro de níquel, NiAs.

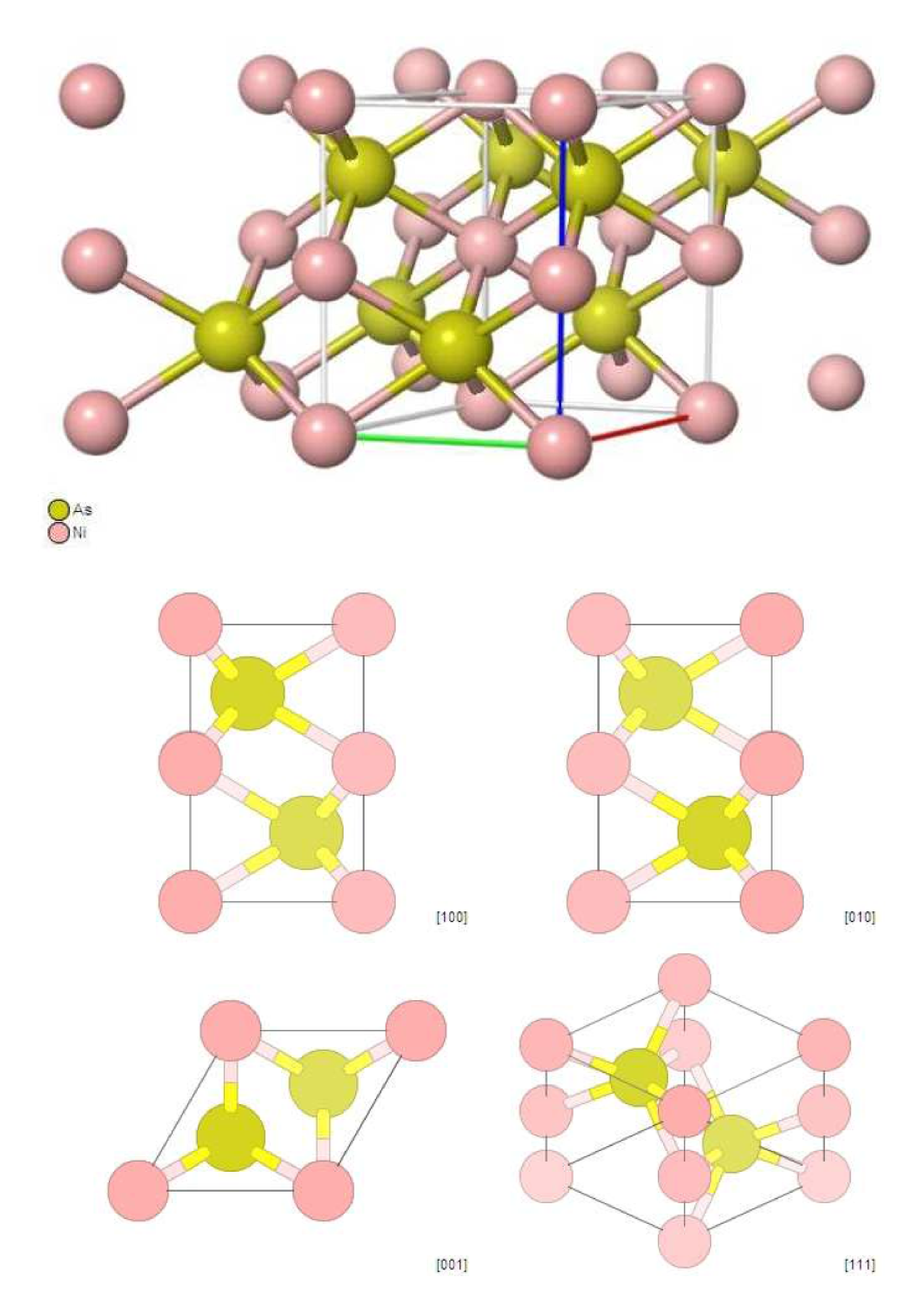


Figura10.3.2.2.1.- Estructura cristalina del arseniuro de níquel, NiAs.

10.3.2.3.- Estructura cristalina $\left[Cloruro\ de\ cesio\right]$, $A^{[8]}X^{[8]}$.

La figura 10.3.2.3.1 muestra una celdilla unidad de la estructura cristalina del cloruro de cesio, $\left[Cloruro\ de\ cesio\right]$, donde el número de coordinación es 8 para ambos tipos de iones. En este caso los cationes son demasiado grandes para poder situarse en los huecos octaédricos y, por tanto, se sitúan en el hueco de mayor tamaño correspondiente al centro de un cubo. Los aniones están colocados en cada uno de los vértices del cubo, mientras que el centro del cubo hay un catión. El intercambio de las posiciones de los iones positivos y negativos reproduce la misma estructura. Esta no es una estructura cúbica centrada en el cuerpo puesto que distintos tipos de iones ocupan los puntos de la red. El ión Cs^{+} es mayor que el Na^{+} . La relación $\frac{Cs^{+}}{Cl^{-}}$ = 0.939.

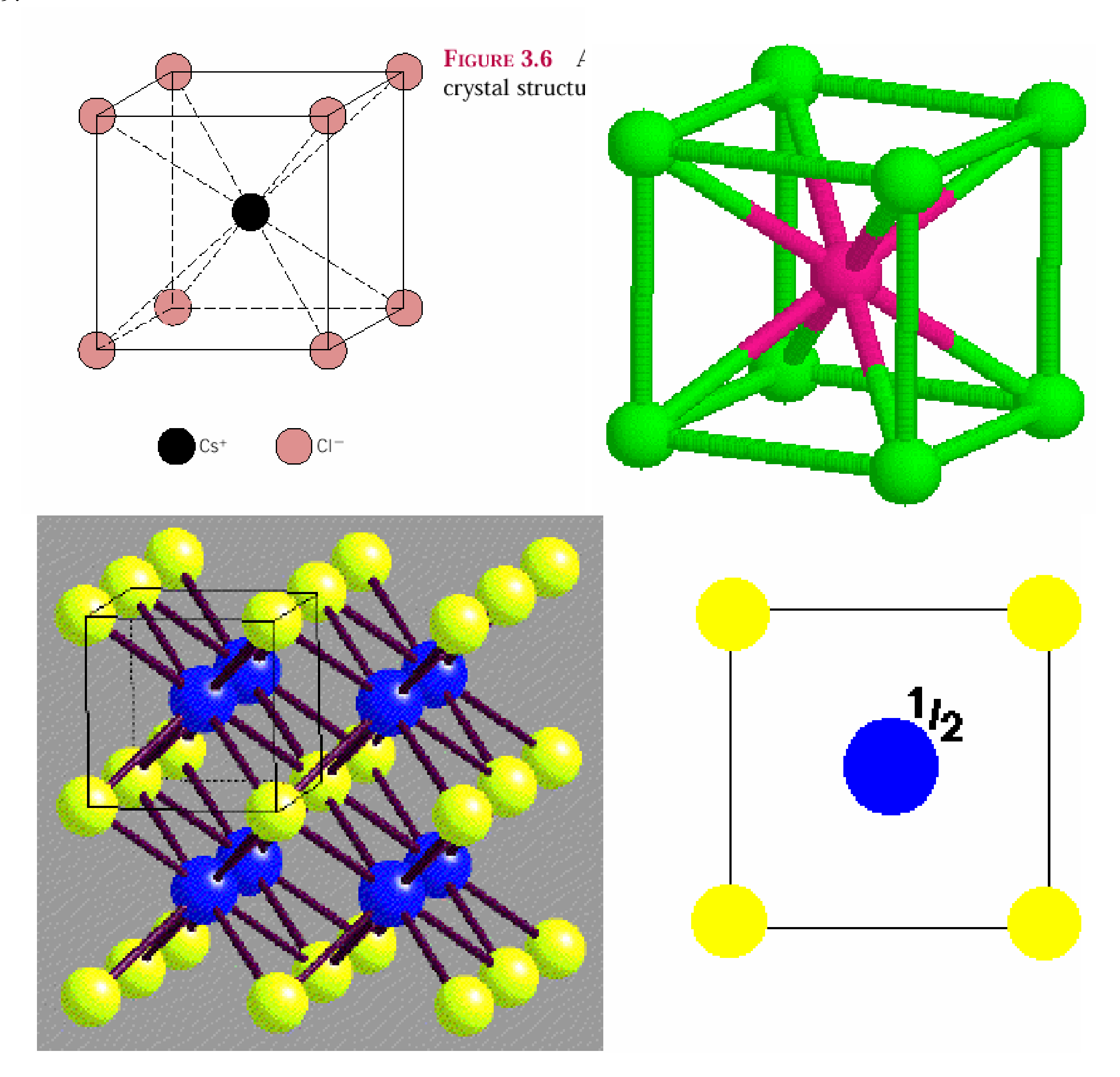


Figura 10.3.2.3.1.- Celdilla unidad de la estructura cristalina del cloruro de cesio (CsCl).

Otros compuestos que tienen esta estructura cristalina son el CsBr y el CsI.

10.3.2.4.- Estructura del sulfuro de cinc (SZn, blenda), $\left[Sulfuro\ de\ cinc, Blenda\right]$ y $\left[Wurtzita\right]$, $A^{[4]}X^{[4]}$.

Una tercera estructura $\left[AX\right]$ es una en la cual el número de coordinación es 4, o sea, todos los iones están con coordinación tetraédrica. Los cationes son demasiado pequeños para permanecer estable en los huecos octaédricos y, por tanto, se ajustan mejor en los huecos tetraédricos que son más pequeños.

Desde el punto de vista del empaquetamiento denso, toda estructura se puede representar como formada por octaedros y un numero dos veces mayor de tetraedros, siendo posibles tetraedros de dos clases: una mitad de los tetraedros tienen los vértices orientados "mirando" a lo largo del eje ternario (eje perpendicular a las capas densamente empaquetadas) del empaquetamiento hacia arriba, y la otra mitad, hacia abajo. Ocupando una mitad de los tetraedros con cationes, se llega a la estructura del tipo ZnS.

La peculiaridad de las estructuras de este tipo es su polaridad, debida a la no equivalencia de los dos extremos de los ejes ternarios, uno de los cuales corresponde a la base del tetraedro y el otro, al vértice. . La relación $\frac{Zn^{2+}}{S^{2-}} = 0.402$

En la naturaleza se encuentran dos modificaciones de ZnS:

1).- La llamada blenda de zinc ordinaria, o esfalerita, tiene como base el empaquetamiento cúbico centrado en las caras de aniones S^{2-}, una mitad de cuyos huecos tetraédricos esta ocupada por cationes Zn^{2+}. La estructura de la blenda de zinc tiene cuatro ejes polares, en correspondencia con los cuatro ejes ternarios dirigidos a lo largo de las diagonales del cubo.

En la figura 10.3.2.4.1 se presenta una celdilla unidad, todos los vértices y posiciones en las caras de la celdilla cúbica están ocupadas por átomos S, mientras que los átomos de Zn llenan el interior en posiciones de huecos tetraédricos (La mitad). Si las posiciones de los átomos de Zn y S son intercambiadas la estructura que resulta es equivalente. A menudo el enlace atómico es en gran parte covalente en los compuestos que exhiben esta estructura cristalina, entre los cuales están CuCl, ZnO, ZnTe y SiC.

La estructura cristalina de la blenda es similar a la del diamante, con los cationes y aniones alternándose en las posiciones de los átomos de carbono.

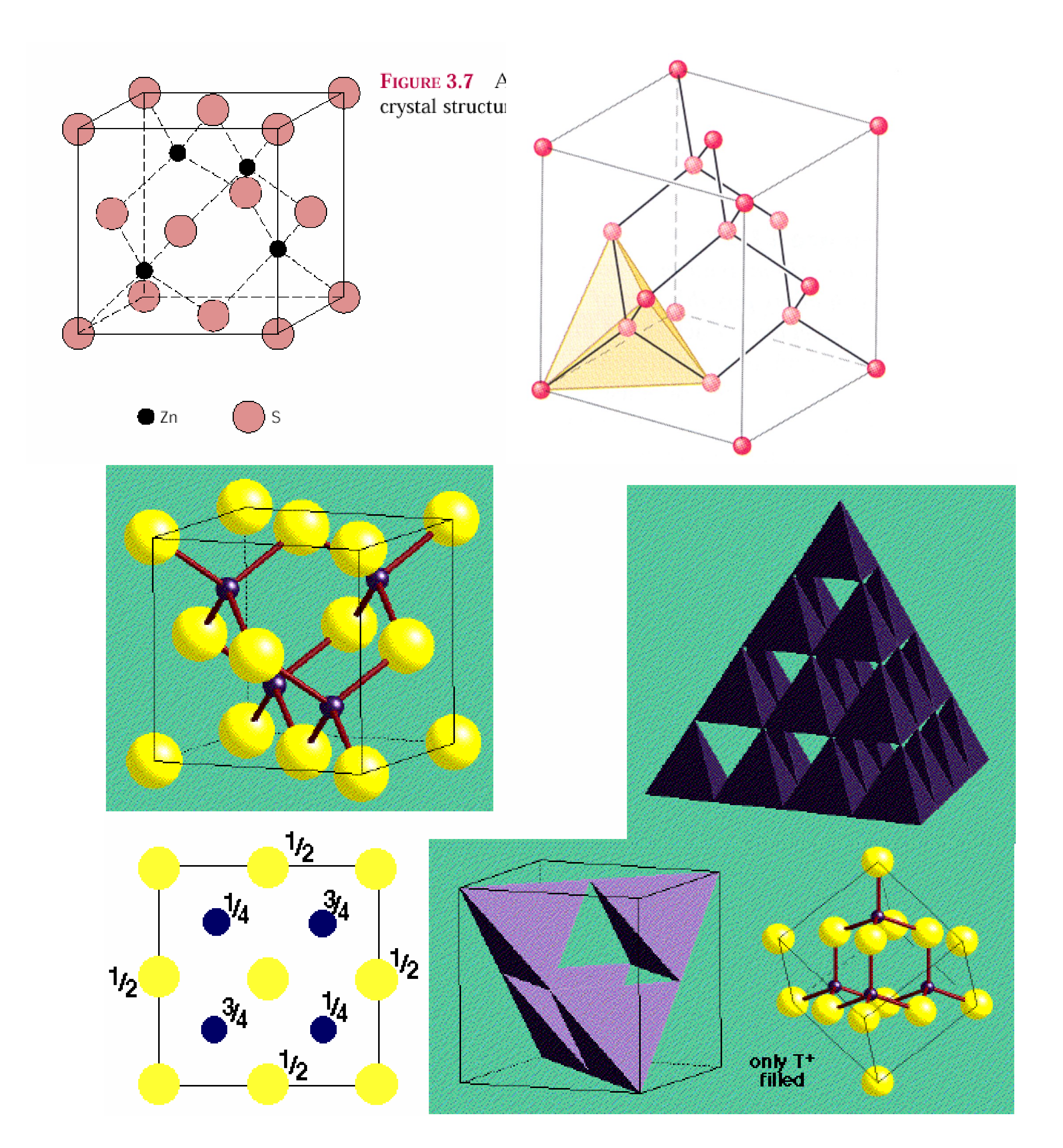


Figura 10.3.2.4.1 .- Estructura cristalina de la blenda o esfalerita (ZnS).

2).- La modificación hexagonal compacta del ZnS, wurtzita (Figura 10.3.2.4.2), tiene en la base un empaquetamiento hexagonal de aniones S^{2-}. La wurtzita solo tiene un eje polar, el único eje ternario, dirigido a lo largo del eje c de la celdilla hexagonal.

En la tabla se puede observar que algunas sustancias (ZnS y SiC) tienen ambas estructuras, que es lo que se denomina formas polimorfitas. La estructura cúbica del SiC y del ZnS es la estable a temperaturas bajas y la hexagonal a temperaturas altas.

Para el BeO el enlace es, principalmente, iónico y la resistencia y la dureza son moderadamente bajas. El grado de enlace covalente es mayor en el SiC, por lo cual su resistencia y dureza son mayores.

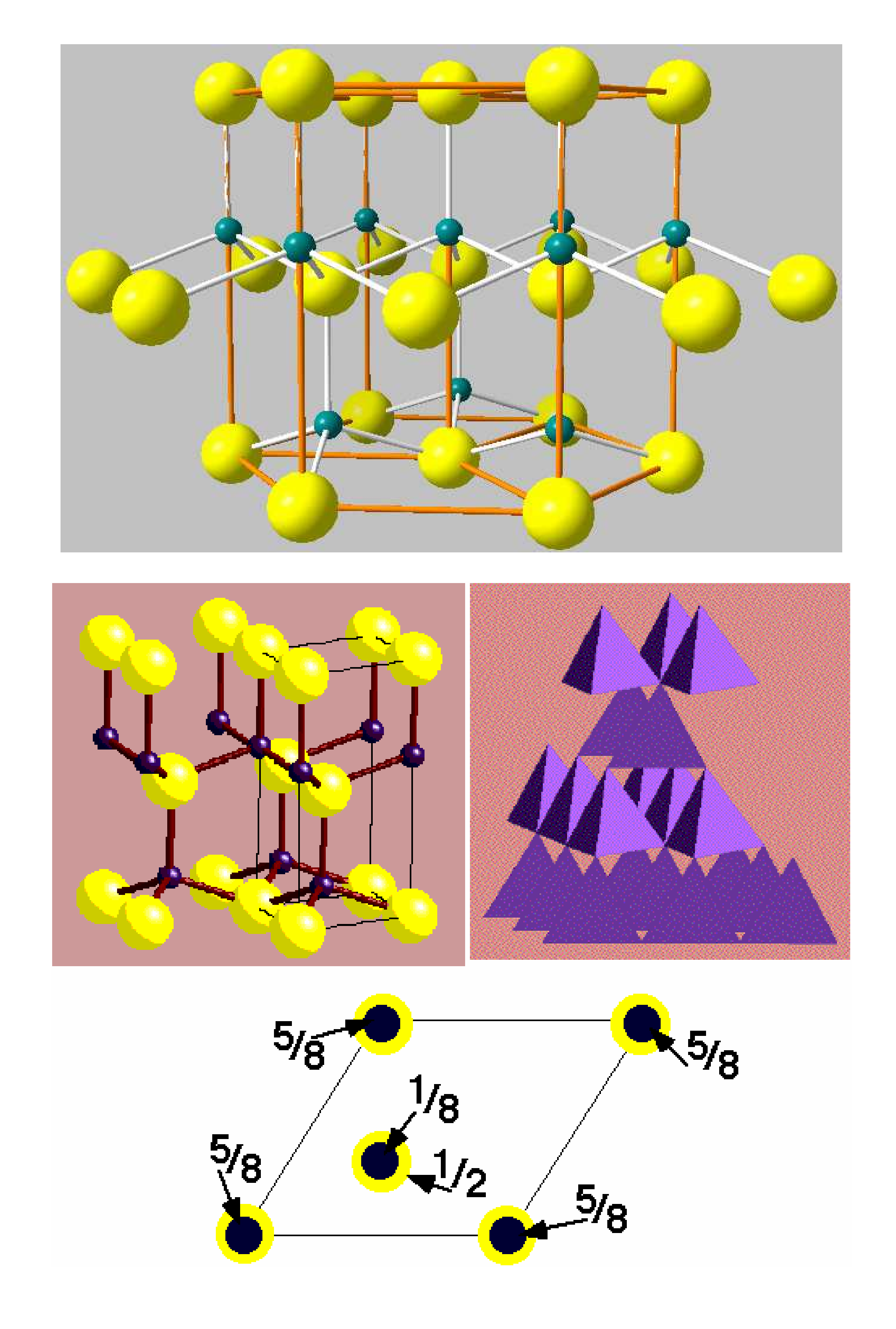
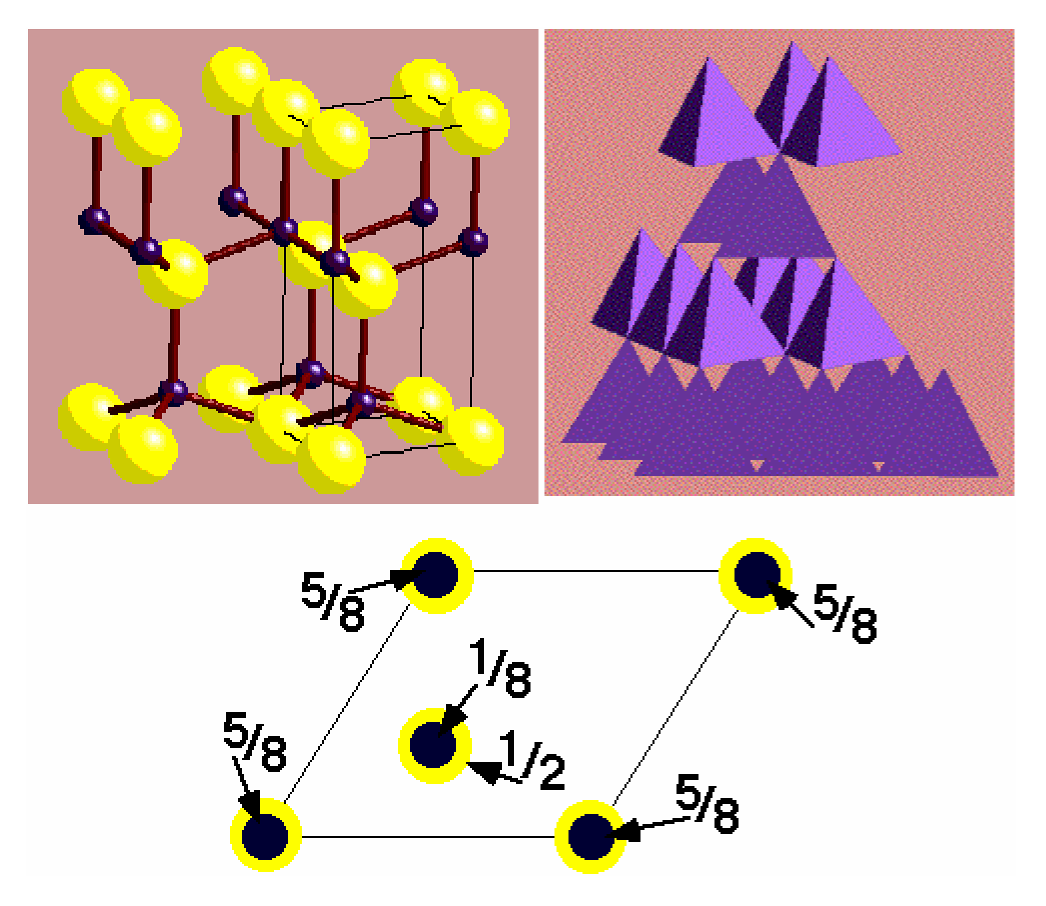


Figura 10.3.2.4.2 .- Estructura cristalina de la wurtzita (ZnS).

En la figura 10.3.2.4.3 puede verse una comparación entre las estructuras de la blenda y de la wurzita.



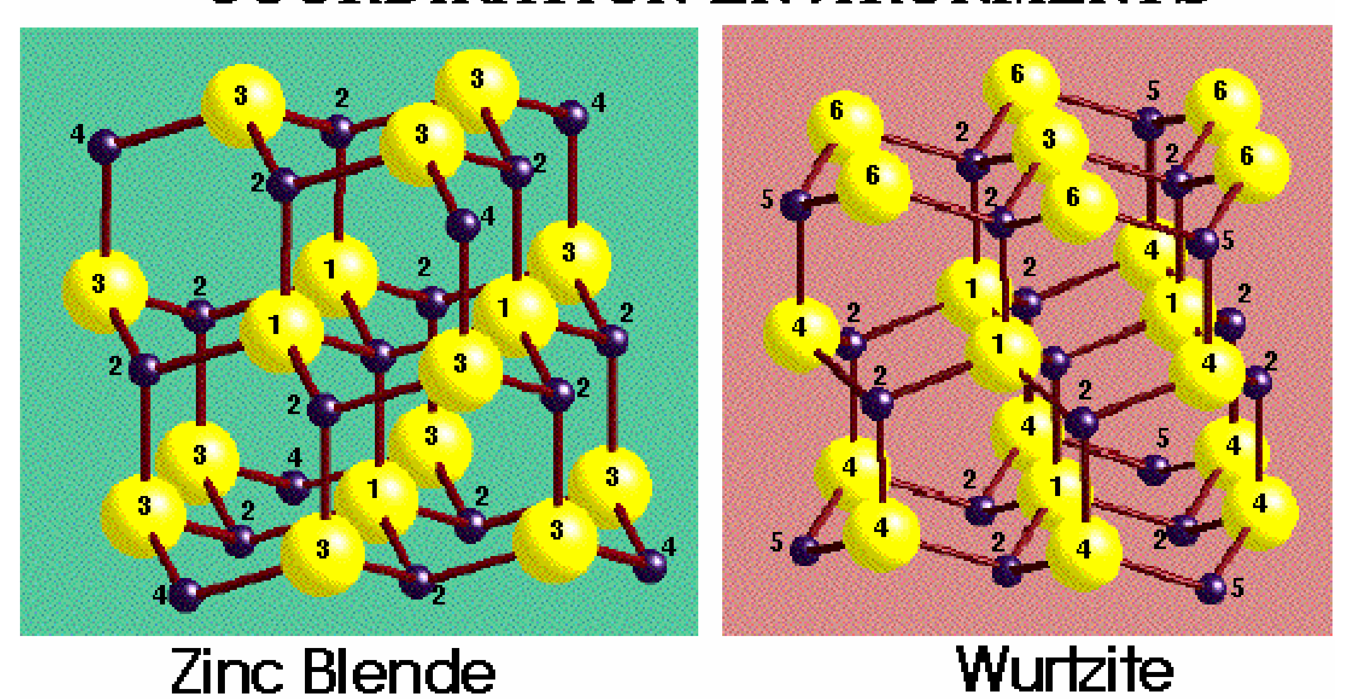


Figura10.3.2.4.3.- Comparación entre las estructuras de la blenda y de la wurzita.

10.3.3.- Estructuras cristalinas del tipo $\left[A_m X_p\right]$.

Si las cargas de los cationes y de los aniones no son iguales, entonces puede existir un compuesto con la formula química A_mX_p donde m y/o p son diferentes de 1.

10.3.3.1.-Estructura cristalina tipo $\left[Fluorita\right]$, $A^{[8]}X_2^{[4]}$.

Un ejemplo es la estructura cristalina del mineral natural fluorita (CaF_2), del cual recibe el nombre. El cociente de radios iónicos $\frac{r_C}{r_A}$ para el CaF_2 es alrededor de 0.8, lo cual corresponde a un numero de coordinación de 8. Los iones de calcio de gran tamaño están colocados en los centros de los cubos, con iones fluoruro en los vértices, estos últimos forman una estructura cúbica simple. La formula química muestra que el numero de iones Ca^{2+} es igual a la mitad de los iones F^-, por consiguiente la estructura cristalina es similar a la del CsCl, excepto que solo la mitad de los centros de los cubos están ocupados por iones Ca^{2+}, de ello resulta una estructura cristalina con huecos, relativamente, grandes. Una celdilla unidad esta formada por ocho cubos, tal como se indica en la figura 10.3.3.1.1.

Otros compuestos que tienen esta estructura cristalina incluyen a CeO_2, UO_2, PuO_2 y ThO_2, y las formas polimorficas de alta temperatura del ZrO_2 y del HfO_2, pero en este caso las posiciones de los aniones y de los cationes están cambiadas (Estructura antifluorita). Las formas polimorficas del ZrO_2 y del HfO_2 estables a temperatura ambiente tienen una estructura tipo $\left[Fluorita\right]$ distorsionada con una simetría monoclínica.

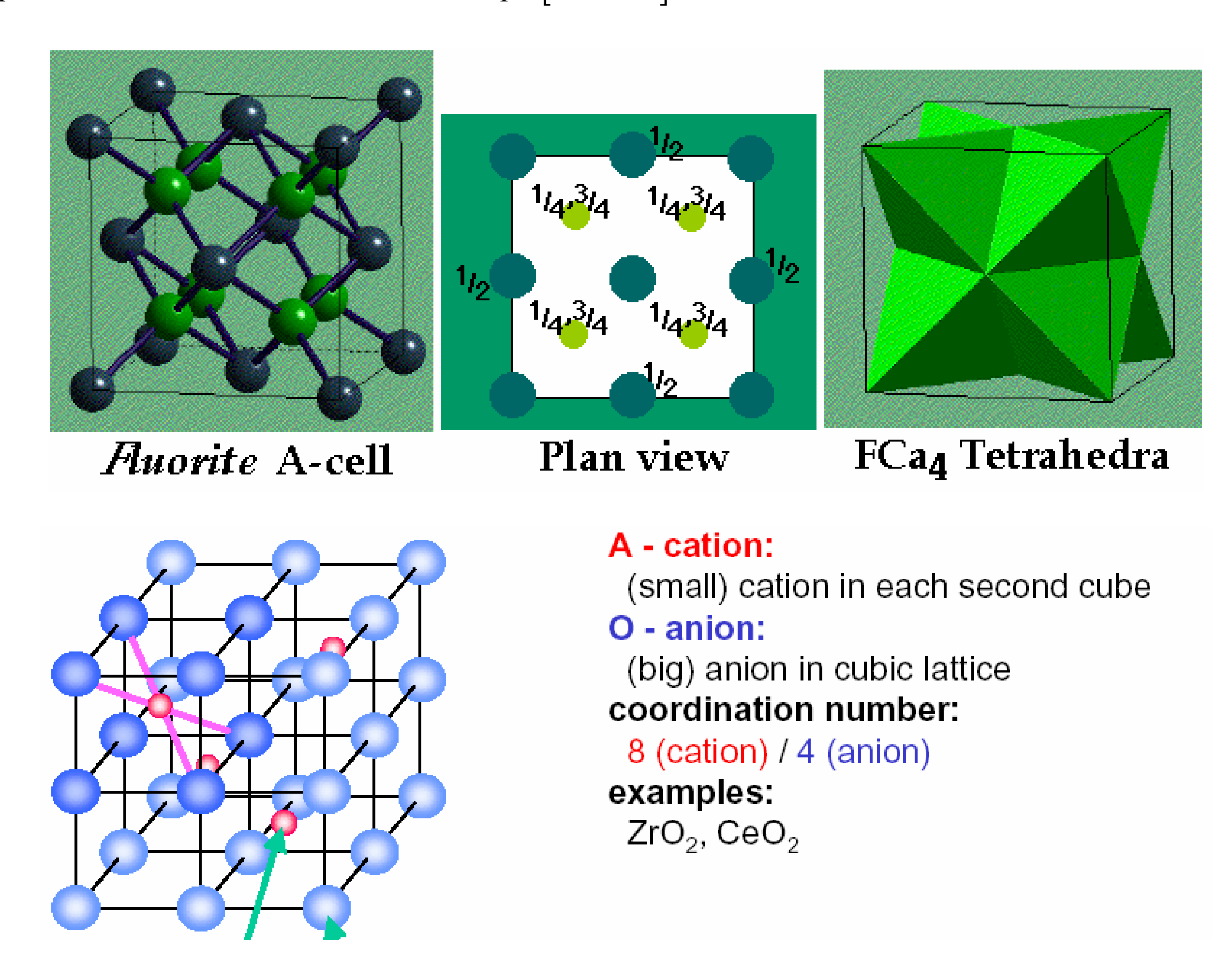


Figura 10.3.3.1.1.- Estructura cristalina de la fluorita, CaF_2 y de la circonia, ZrO_2.

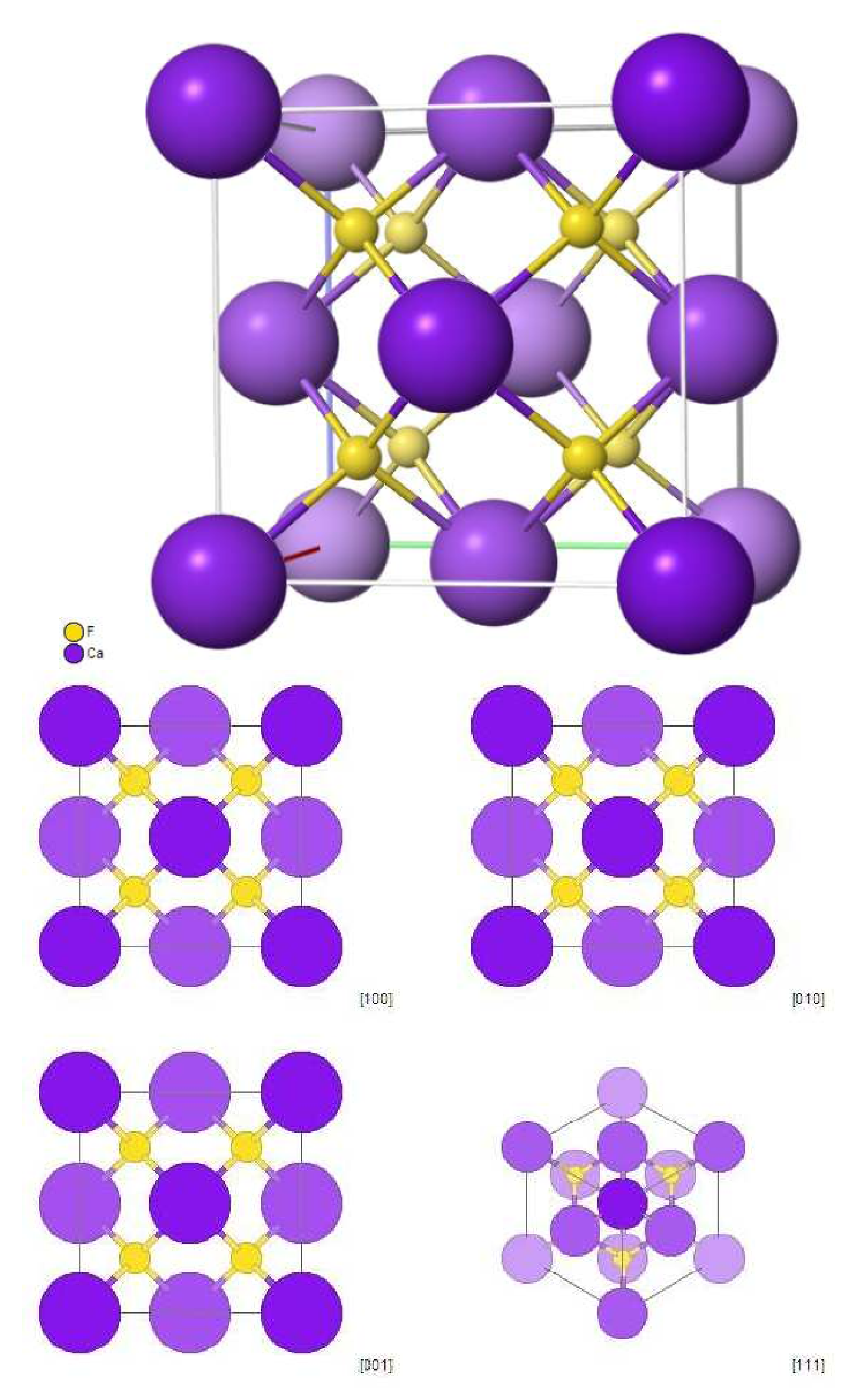


Figura 10.3.3.1.1.- Estructura cristalina de la fluorita, CaF_2.

La estructura cristalina del ZrO_2 a diferentes temperaturas es de gran importancia, ya que se han desarrollado técnicas para usar el cambio de una estructura a otra para producir cerámicas de tenacidad alta. El mecanismo es similar a transformación martensitica del acero.

El UO_2 se usa como combustible nuclear. Los productos de la fisión nuclear tienen un volumen mayor que el material de partida, pero debido a los grandes huecos existentes en la estructura del UO_2, se acomodan parte de los productos de fisión y se minimizan los cambios de volumen externos.

10.3.3.2.- Estructura cristalina tipo $[Antifluorita]$, $A_2^{[4]}X^{[8]}$.

Los cationes monovalentes Li^+, Na^+, K^+, Ag^+ , Rb^+ , etc. se combinan con los aniones O^{2-}, Te^{2-}, S^{2-}, etc. para formar compuestos de formula A_2X , con los aniones y los cationes en las posiciones de red contrarias a las de las estructura de la fluorita, es decir los aniones están dispuestos en un ordenamiento cúbico centrado en las caras con los cationes ajustándose en todos los huecos tetraédricos, se forma así la estructura cristalina denominada $[Antifluorita]$.

En la figura 10.3.3.2.1 puede verse la estructura de $\alpha - Ag_2Te$.

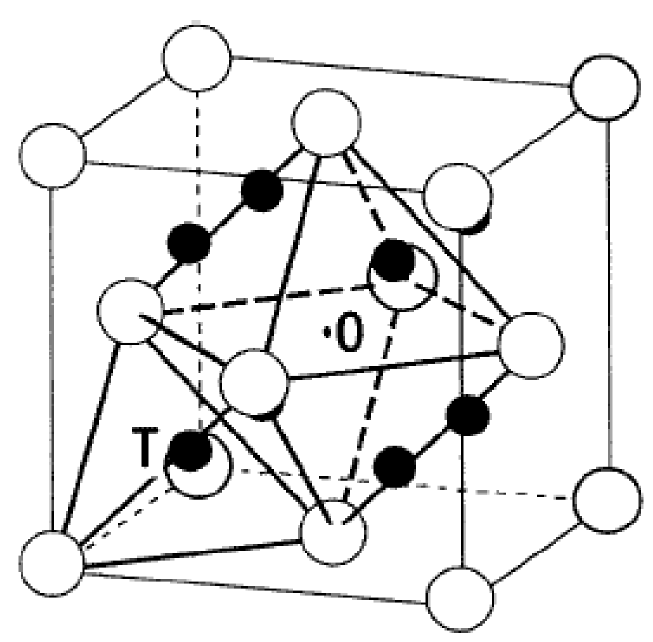


Figura 10.3.3.2.1.- Estructura de $\alpha - Ag_2Te$.Ag = Esferas negras, Te = Esferas blancas.
Consiste de dos clases de poliedros: tetraedros y octaedros. Los puntos T y O indican los emplazamientos 8c (Huecos tetraédricos) y los emplazamientos 4b (Huecos octaédricos), respectivamente.

10.3.3.3.- Estructura cristalina tipo $[Rutilo]$, $A^{[6]}X^{[3]}$.

La estructura cristalina tipo $[Rutilo]$, incluye cationes de tamaño medio con una carga eléctrica de 4+. Compuestos con este tipo de estructura son TiO_2, SnO_2, GeO_2, PbO_2, VO_2, NbO_2, TeO_2, MnO_2, RuO_2, OsO_2 y IrO_2.

El catión tiene un número de coordinación igual a 6 y el anión debe tener un número de coordinación tal que se cumpla la relación:

$$\frac{|V_C|}{(CN)_C} = \frac{|V_A|}{(CN)_A}$$

por lo que:

$$(CN)_A = \frac{(CN)_C |V_A|}{|V_C|} = \frac{6x2}{4} = 3$$

Un número de coordinación de 3 no puede lograrse con ordenamientos compactos cúbicos o hexagonales. En vez de eso, el resultado es una estructura compacta distorsionada. Los cationes solo ocupan la mitad de las posiciones octaédricas.

En la figura 10.3.3.3.1 se muestran dos representaciones de la estructura tipo $[Rutilo]$ usando como ejemplo la forma tetragonal del óxido de titanio, TiO_2. Cuerdas de tetraedros distorsionados compartiendo lados (Dos con espaciamientos Ti – O de 1.988 $\overset{\circ}{A}$ y cuatro con 1.944 $\overset{\circ}{A}$) se extienden en la dirección cristalográfica c de la estructura. Dichos tetraedros comparten vértices con cuerdas adyacentes de octaedros formando una estructura tridimensional.

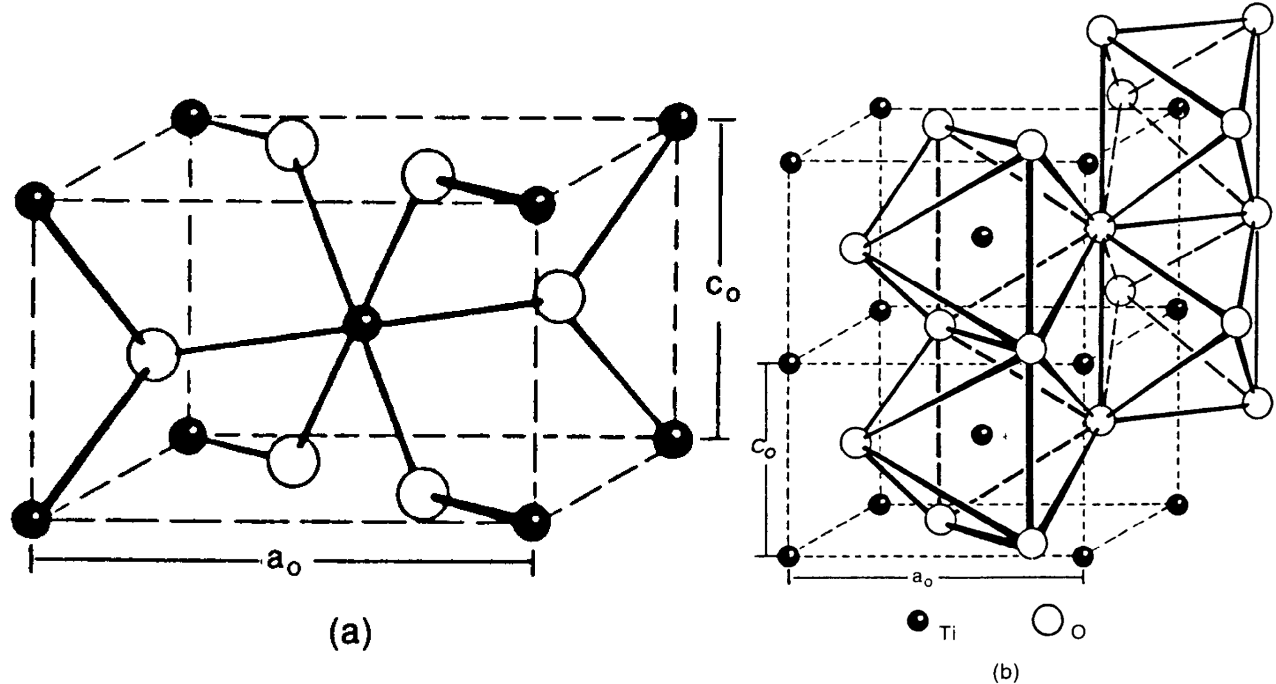


Figura 10.3.3.3.1.- Ilustraciones de la estructura tipo [Rutilo]

(a).- Celda unitaria tetragonal del TiO_2 mostrando las dos longitudes de enlace Ti-O diferentes.

(b).- Compartición de aristas y vértices de los octaedros paro formar la estructura tridimensional.

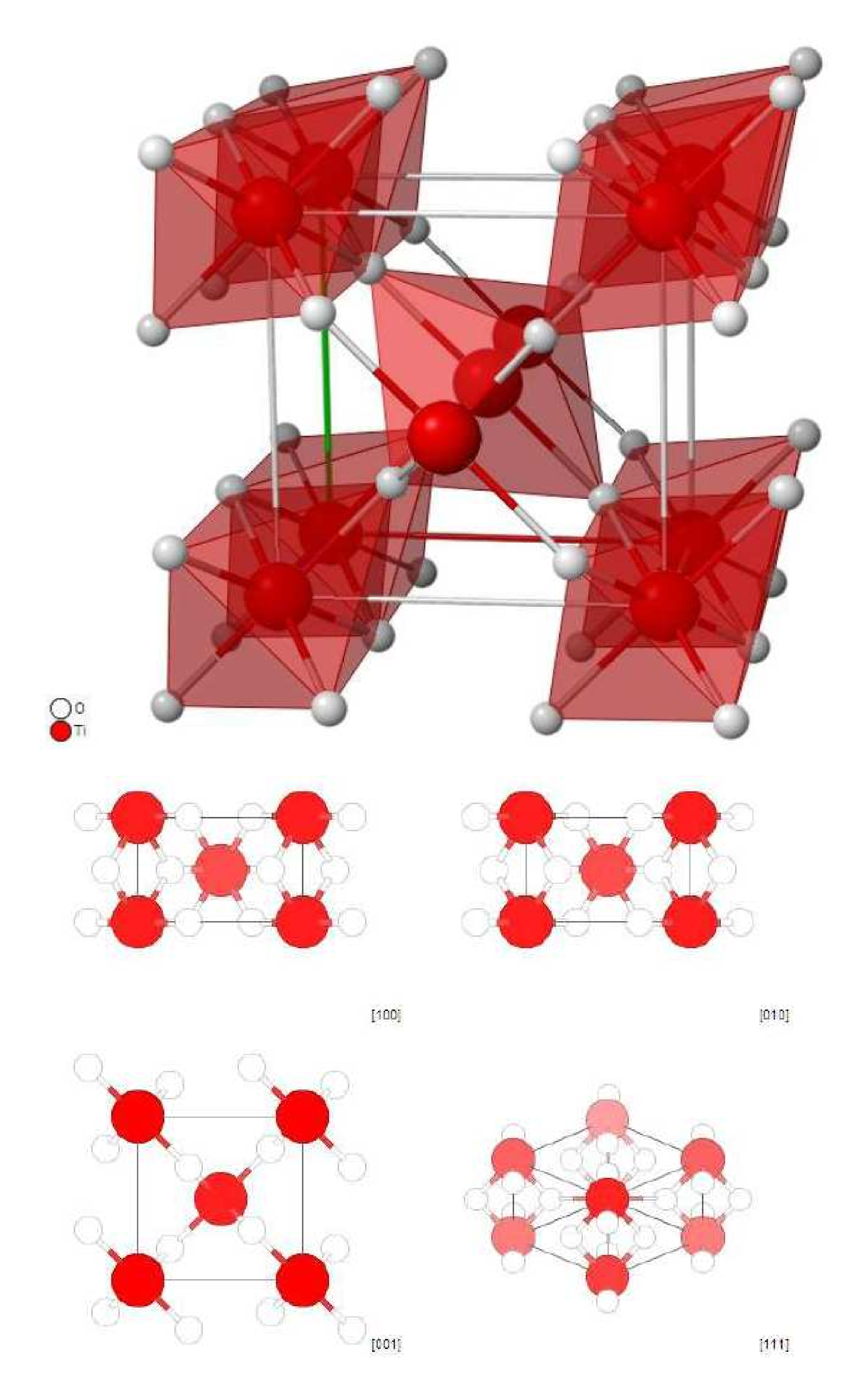


Figura 10.3.3.3.1.- Estructura del TiO_2.

10.3.3.4.- Estructuras cristalinas de la sílice, $A^{[4]}X_2^{[2]}$.

10.3.3.4.1.- Introducción.

Las estructuras cristalinas de la sílice incluyen cationes pequeños con una carga eléctrica de 4+. La sílice, SiO_2, es la que se toma como ejemplo. La relación entre el radio del catión y del anión es de 0.33, lo que indica que la coordinación tetraédrica es la estable para el catión Si^{4+}. La coordinación de anión debe ser tal que se cumpla la relación:

$$\frac{|V_C|}{(CN)_C} = \frac{|V_A|}{(CN)_A}$$

por lo que:

$$(CN)_A = \frac{(CN)_C |V_A|}{|V_C|} = \frac{4x2}{4} = 2$$

Para acomodar lo anterior, el catión Si^{4+} esta en el centro de un tetraedro en cuyos vértices se sitúan los aniones O^{2-}. Cada O^{2-} en el vértice del tetraedro es compartido con un tetraedro adyacente. El resultado es una estructura direccional que no es compacta y que posee una combinación de enlace iónico y covalente.

Los silicatos son materiales compuestos principalmente por silicio y oxigeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre. Por consiguiente, la mayor parte de suelos, rocas, arcillas y arenas son clasificados como silicatos. En lugar de caracterizar las estructuras cristalinas de estos materiales en términos de celdillas unidad, es más conveniente utilizar varias combinaciones de tetraedros de SiO_4^{4-} (Figura 10.3.3.4.1.1). Cada átomo de silicio esta unido a cuatro átomos de oxigeno, los cuales están situados en los vértices del tetraedro. El átomo de silicio esta colocado en el centro. Puesto que esta es la unidad básica de los silicatos, frecuentemente se considera una entidad cargada negativamente (- 4).

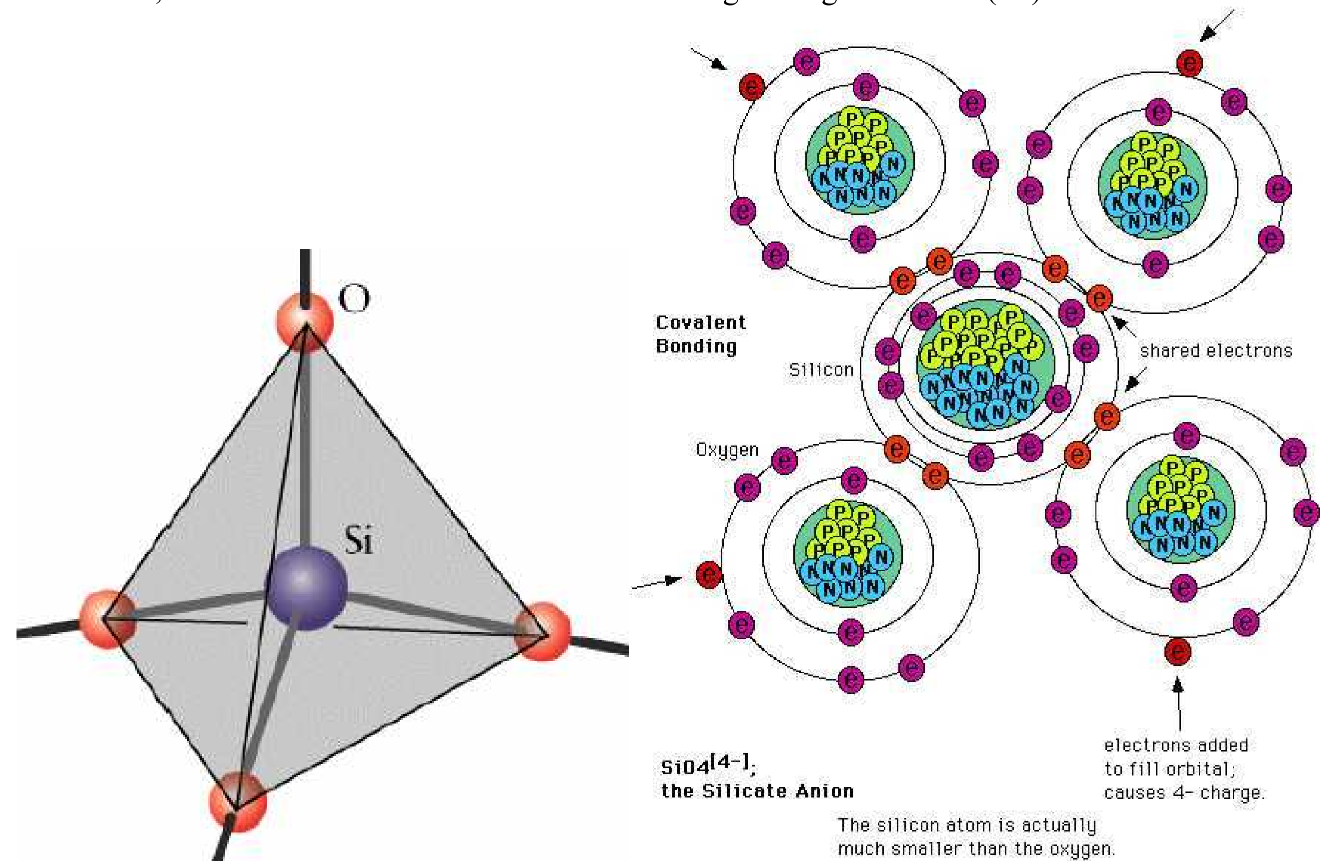


Figura 10.3.3.4.1.1 .- Un tetraedro silicio-oxigeno SiO_4.

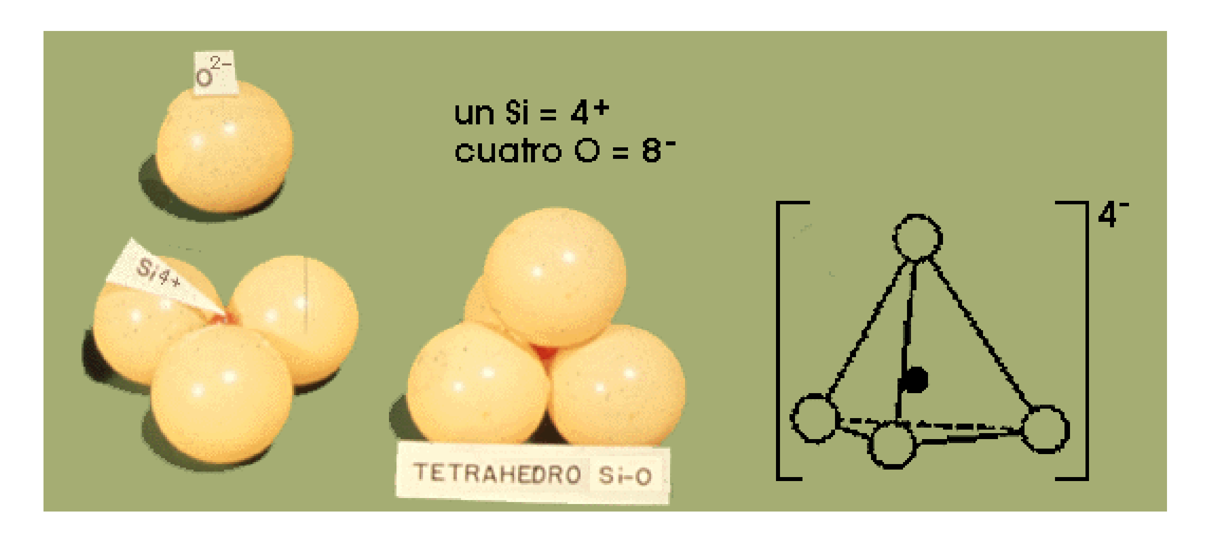


Figura 10.3.3.4.1.1 .- Un tetraedro silicio-oxigeno SiO_4.

A menudo los silicatos no son considerados iónicos puesto que tienen un significativo carácter covalente en los enlaces Si -- O, los cuales son direccionales y relativamente fuertes. Las varias estructuras de los silicatos se originan a partir de las distintas maneras en que las unidades de SiO_4 pueden combinarse en distribuciones de una, dos o tres dimensiones.

10.3.3.4.2.- Sílice.

Químicamente, el silicato más sencillo es el dióxido de silicio, o sílice (SiO_2). Estructuralmente, es una red tridimensional que se genera cuando todos los átomos de oxigeno de cada tetraedro son compartidos con tetraedros adyacentes. Por consiguiente, el material es eléctricamente neutro y todos los átomos tienen estructuras electrónicas estables. En estas circunstancias, la relación entre los átomos de Si y 0 es 1:2, tal como esta indicado por la formula química.

La sílice tiene una amplia variedad de formas polimórficas dependiendo de la temperatura y de la presión. Los polimorfos de alta temperatura consisten de diferentes ordenamientos de tetraedros SiO_4^{4-} no distorsionados unidos entre si compartiendo vértices. Los polimorfos de baja temperatura tienen estructuras similares, pero distorsionadas.

Si todos los tetraedros se colocan de una forma regular y ordenada, se forma una estructura cristalina. Existen tres formas cristalinas polimórficas primarias de la sílice: cuarzo, cristobalita y tridimita. Sus estructuras son relativamente complicadas, y comparativamente abiertas, o sea, los átomos no están empaquetados al máximo. Como consecuencia, estas sílices cristalinas tienen densidades relativamente bajas; por ejemplo, a temperatura ambiente, el cuarzo tiene una densidad de solo 2.65 g/cm^3. La resistencia del enlace Si -O se refleja en una temperatura de fusión relativamente alta, 1710 °C.

La figura 10.3.3.4.2.1 muestra una comparación de las celdas unitarias de las formas polimórficas de alta temperatura de la sílice: cristobalita y tridimita. Por su parte, en la figura 10.3.3.4.2.2 puede verse las estructuras cristalinas del cuarzo de alta y baja temperatura, pudiendo observarse la uniformidad de la forma polimórfica de alta temperatura y la distorsión de la de baja.

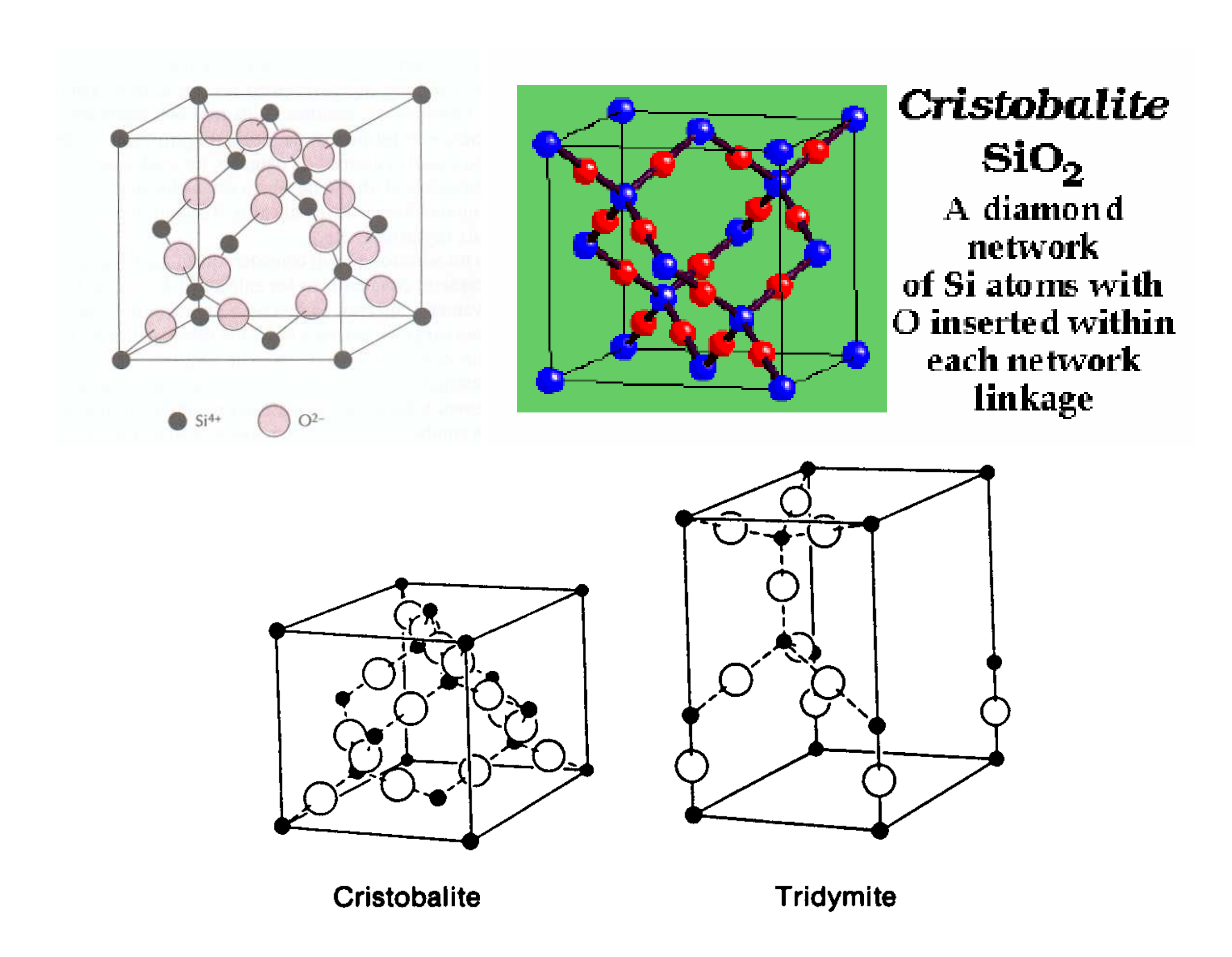


Figura 10.3.3.4.2.1.- Distribución de los átomos de silicio y oxigeno en una celdilla unidad de: (a).- cristobalita y (b).- Tridimita.
Comparación de las celdas unitarias de las formas polimórficas de alta temperatura de la sílice: cristobalita y tridimita.

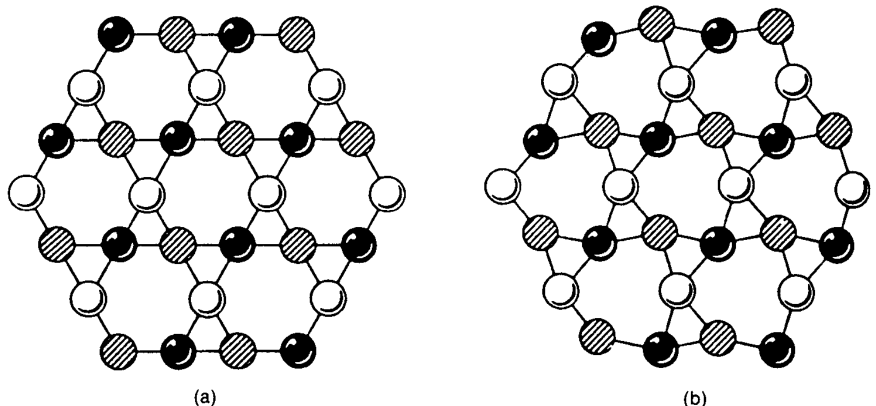


Figura 10.3.3.4.2.2.- Estructuras cristalinas del cuarzo de alta y baja temperatura.

En las figuras 10.3.3.4.2.3, 10.3.3.4.2.4 y 10.3.3.4.2.5, pueden verse las estructuras cristalinas del cuarzo, de la cristobalita y de la tridimita.

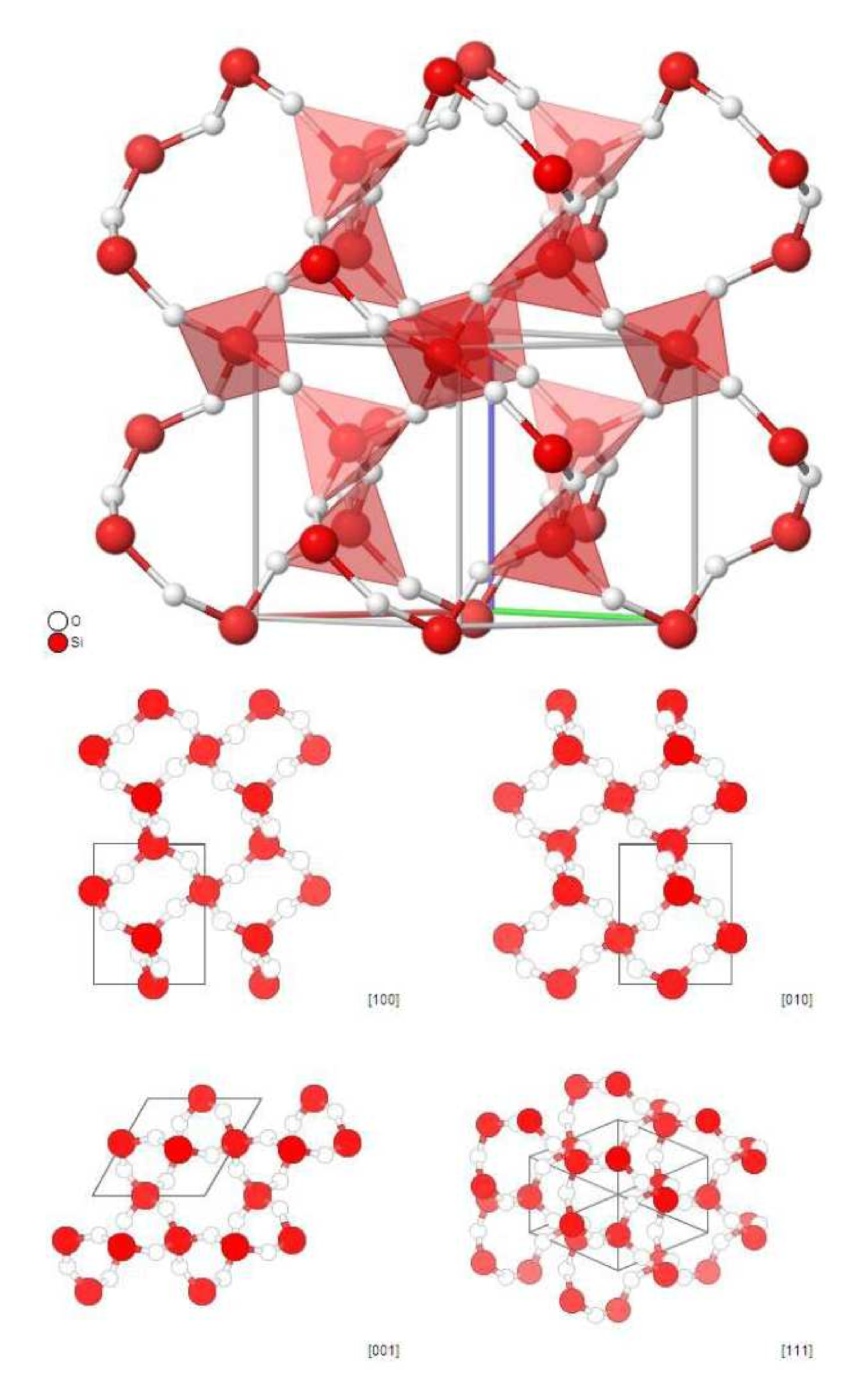


Figura 10.3.3.4.2.3.- Estructura cristalina del cuarzo.

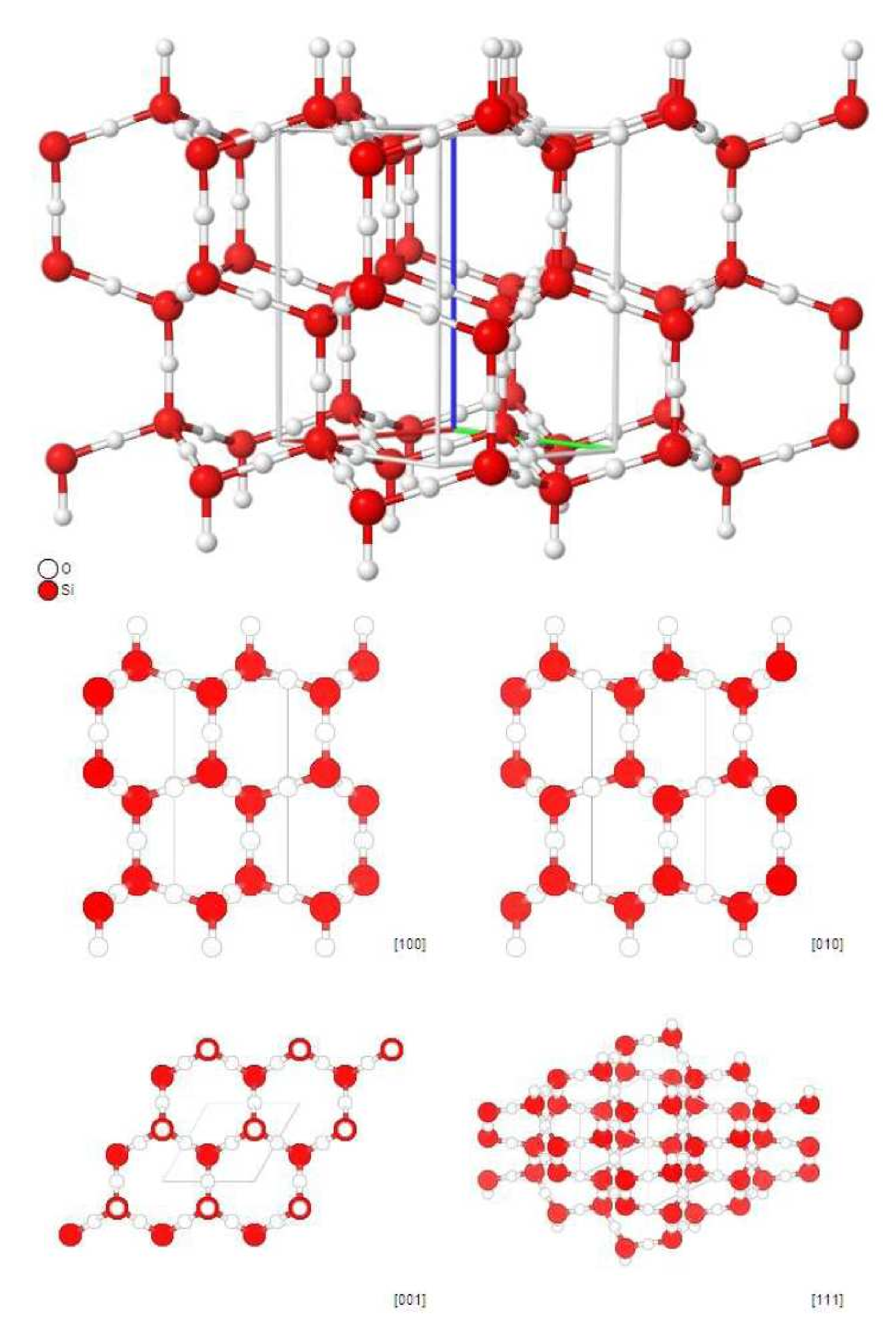


Figura 10.3.3.4.2.4.- Estructuras cristalinas de la tridimita.

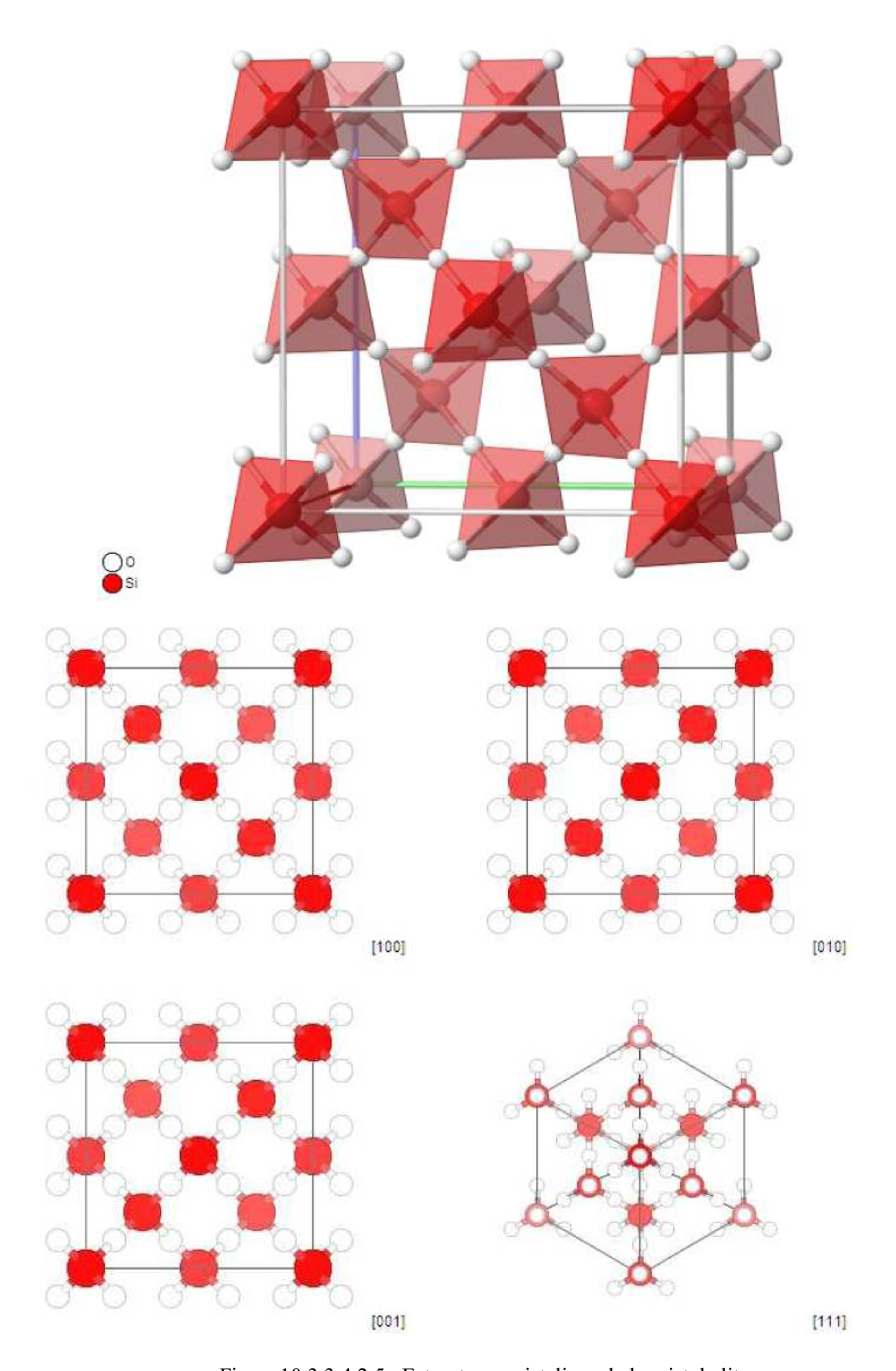


Figura 10.3.3.4.2.5.- Estructuras cristalinas de la cristobalita.

10.3.3.4.3.- Silicatos.

10.3.3.4.3.1.- Introducción.

Más del 90 % de los minerales que forman las rocas son silicatos, que son compuestos de silicio y oxígeno, (elementos más abundantes en la corteza terrestre, Tabla 10.3.3.4.3.1.1), y uno o más iones metálicos. Por consiguiente, la mayor parte de suelos, rocas, arcillas y arenas son clasificados como silicatos.

Tabla 10.3.3.4.3.1.1.- Elementos más abundantes en la Naturaleza.

ELEMENTO	**PORCENTAJE EN PESO EN LA CORTEZA TERRESTRE**
1.-OXIGENO	46.46
2.-SILICIO	27.61 74.07
3.-ALUMINIO	8.07
4.-HIERRO	5.06
5.-CALCIO	3.64
6.-SODIO	2.83
7.-POTASIO	2.58
8.-MAGNESIO	2.07
9.-TITANIO	0.62
10.-HIDROGENO	0.14
11.-LOS RESTANTES ELEMENTOS	0.92

El tetraedro SiO_4^{4-} es un bloque a partir del cual se pueden realizar una amplia variedad de estructuras derivadas. Dependiendo del número de oxígenos que se coordinen a otros silicios se originan los grandes grupos de silicatos (es decir, según el número de vértices compartidos por tetraedros, que pueden ser 0, 1, 2, 3 y 4). Dichos grupos son:

Nº de oxígenos compartidos por cada tetraedro	Tipo de agrupamiento de los tetraedros	Nombre del gran grupo de silicato
0	aislados	NESOSILICATOS
1	parejas	SOROSILICATOS
2	anillos	CICLOSILICATOS
2 y 3	cadenas	INOSILICATOS
3	planos	FILOSILICATOS
4	tridimensional	TECTOSILICATOS

Una representación de estos agrupamientos se muestra en la figura 10.3.3.4.3.1.1. Según sea la coordinación de los otros oxígenos que se unen a otros cationes distintos del silicio se forman los diferentes minerales dentro de cada gran grupo de silicatos.

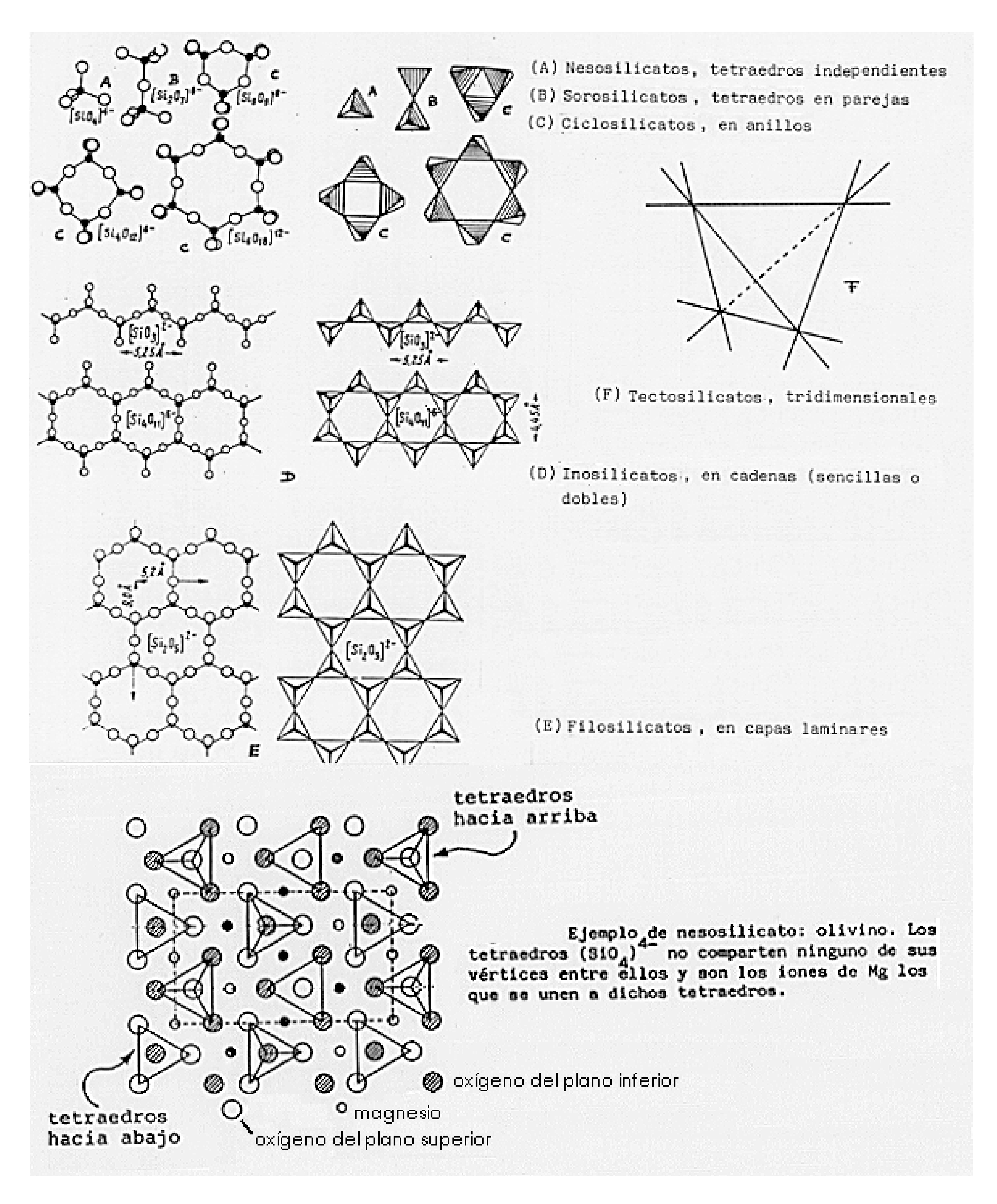


Figura 10.3.3.4.3.1.1.- Representación de los grandes grupos de silicatos. Ejemplo de nesosilicato: Olivino.

En los silicatos, uno, dos, o tres de los átomos de oxígeno del tetraedro SiO_4^{4-} son compartidos por otros tetraedros para formar estructuras más complejas, algunas de las cuales están representadas en la figura 10.3.3.4.3.1.2 y tienen formulas SiO_4^{4-} , $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_9^{6-}$, $Si_3O_{18}^{12-}$, $(SiO_3)_n^{2n-}$ y $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$. Los tetraedros son SiO_4^{4-} independientes y poseen 4 posiciones disponibles para unirse con otros cationes u otros poliedros de coordinación. El $Si_2O_7^{6-}$ incluye el compartir un vértice y que los $Si_3O_9^{6-}$, $Si_3O_{18}^{12-}$, $(SiO_3)_n^{2n-}$ y $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$ incluyen el compartir dos vértices para dar lugar a estructuras con anillos o cadenas.

Estructuras de una sola cadena también son posibles, tal como se muestra en la figura 10.3.3.4.3.1.2.e . Los cationes cargados positivamente, tales como Ca^{2+}, Mg^{2+} y Al^{3+}, desempeñan dos funciones. En primer lugar, compensan las cargas negativas de las unidades SiO_4^{4-} de manera que se alcance la neutralidad de la carga eléctrica y en segundo lugar, estos cationes sirven de enlace iónico entre dichas unidades.

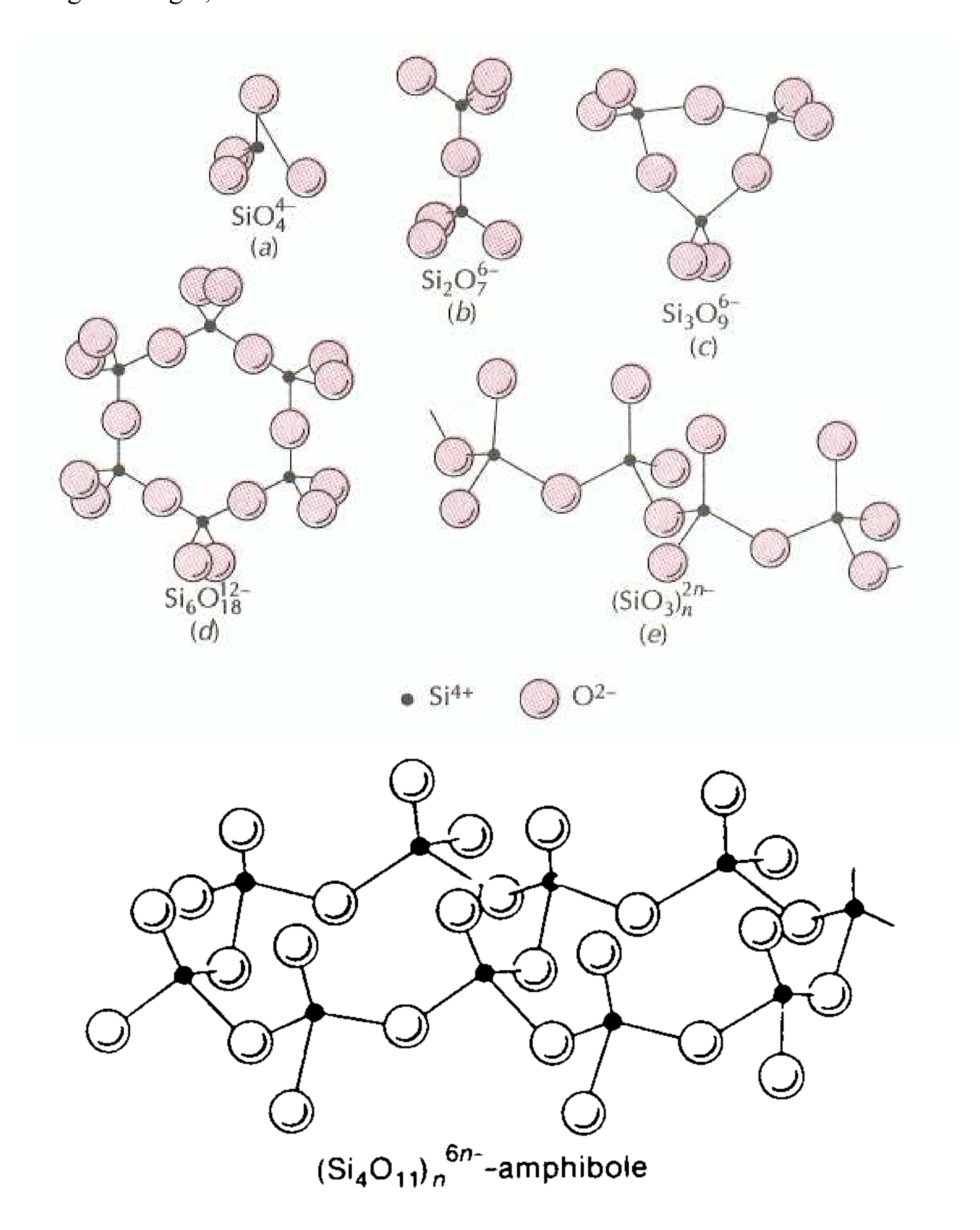


Figura 10.3.3.4.3.1.2.- Estructuras de los iones en los silicatos formados a partir de tetraedros SiO_4^{4-}.

10.3.3.4.3.2.- Silicatos simples.

De estos silicatos, los mas sencillos desde el punto de vista estructural son los que tienen tetraedros aislados (Figura 10.3.3.4.3.1.2.a). Por ejemplo, la forsterita (Mg_2SiO_4) tiene el equivalente a dos iones Mg^{2+} asociados con cada tetraedro de tal manera que cada ión Mg^{2+} tiene seis oxígenos como vecinos más próximos.

El ión $Si_2O_7^{6-}$ se forma cuando dos tetraedros comparten un átomo de oxigeno común (Figura 10.3.3.4.3.1.2.b). La akermanita ($Ca_2MgSi_2O_7$) es un mineral que tiene el equivalente de dos iones Ca^{2+} y uno Mg^{2+} enlazados a cada unidad de $Si_2O_7^{6-}$.

10.3.3.4.3.3.- Silicatos laminares.

Una estructura bidimensional en forma de capas o láminas también puede producirse compartiendo tres iones de oxigeno en cada uno de los tetraedros (Figura 10.3.3.4.3.3.1). En esta estructura la formula unidad que se repite se puede representar por $(Si_2O_5)^{2-}$. La carga negativa neta esta asociada con los átomos de oxigeno no enlazados, los cuales están en la dirección perpendicular al plano de la capa o lámina. La neutralidad de la carga eléctrica se alcanza usualmente por medio de la estructura de una segunda lamina que tiene un numero de cationes en exceso, los cuales se enlazan a estos átomos de oxigeno no saturados de la capa de Si_2O_5. Los materiales resultantes se denominan silicatos laminares, y su estructura básica es característica de las arcillas y otros minerales.

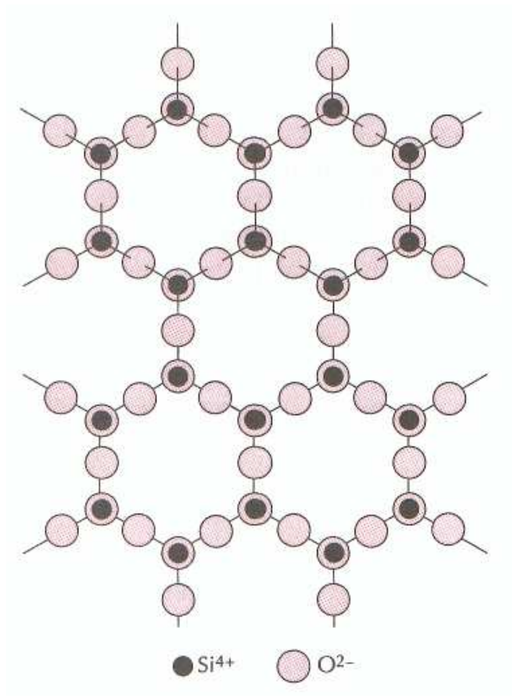


Figura 10.3.3.4.3.3.1.- Representación esquemática de la estructura bidimensional de láminas de silicatos con una formula unidad que se repite del tipo $(Si_2O_5)^{2-}$.

En la estructura cristalina de estos minerales se distinguen dos unidades fundamentales (Figura 10.3.3.4.3.3.2): la tetraédrica, formada por tetraedros de silicio y oxígeno $[SiO_4]^{4-}$ y la octaédrica, formada por octaedros de coordinación, con Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} o Fe^{3+} ,y más raramente Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn, en el centro y O y/o $(OH)^-$ en los seis vértices. Los octaedros son bipirámides con su plano ecuatorial cuadrado y todas sus caras triángulos equiláteros iguales.

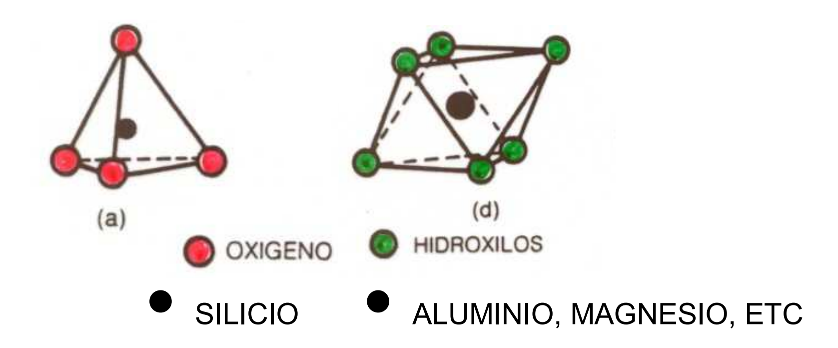


Figura 10.3.3.4.3.3.2. - Unidades fundamentales de la estructura cristalina de los minerales arcillosos.

Dichas unidades se disponen formando dos tipos de láminas básicas o elementales, que en las distintas especies mineralógicas pueden variar en su composición química y en su disposición. Son las láminas tetraédrica y octaédrica.

En la lámina tetraédrica de sílice (Figura 10.3.3.4.3.3.3), tres de los cuatro oxígenos de cada tetraedro se comparten con tres tetraedros vecinos para compensar sus cargas (Cada oxígeno unido a dos iones silicio, recibe una valencia de cada uno y satisface así su carga.), formando capas, de extensión infinita y fórmula $\left[Si_2O_5\right]^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. Este tipo de unión permite la extensión de la estructura, en forma análoga a lo que ocurre con los compuestos del carbono en la química orgánica, por lo que a veces se lo describe con el nombre de polimerización.

La hoja tetraédrica tiene simetría hexagonal, observándose los anillos de seis oxígenos y todos los oxígenos apicales no compartidos (con una valencia libre), se encuentran en un mismo plano orientados en la misma dirección. El Si^{4+} del centro de los tetraedros, puede ser reemplazado - al menos en parte - isomórficamente por Al^{3+} ya que presentan parecido radio iónico y la estructura no se altera en forma significativa. Cuando ocurre este tipo de sustitución (sustitución isomórfica), la lámina tetraédrica se descompensa eléctricamente pues existen cargas negativas de los oxígenos que quedan sin compensar o dicho de otra manera, existe déficit de cargas positivas.

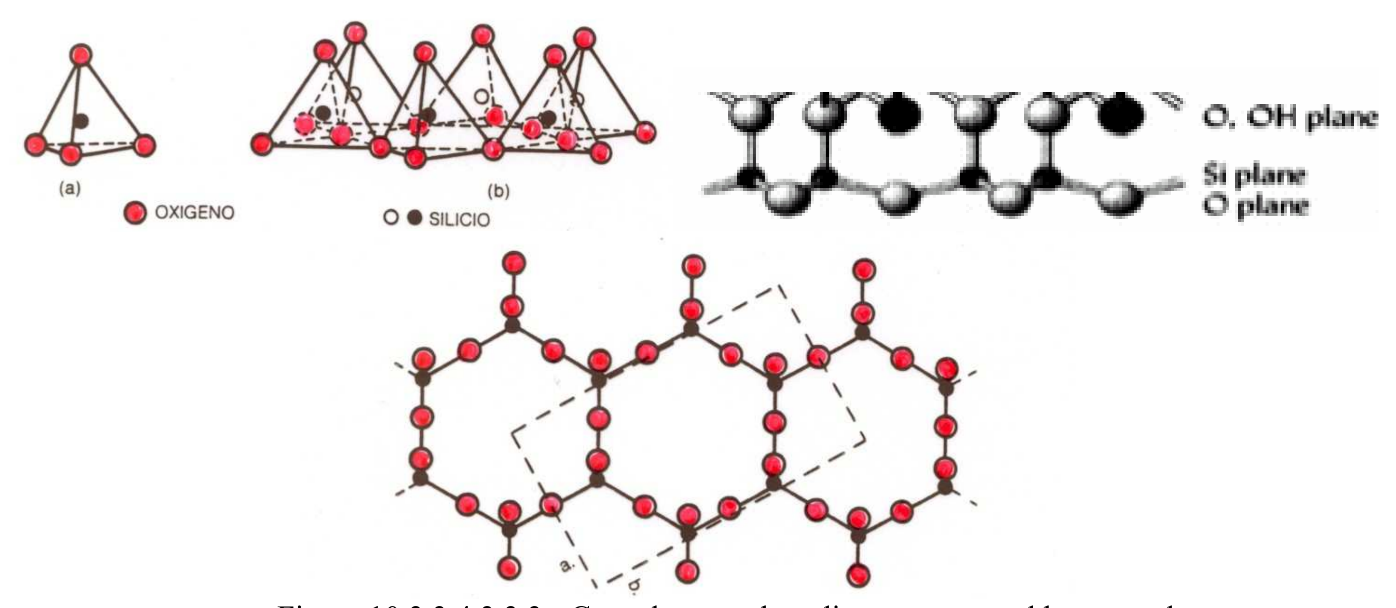


Figura 10.3.3.4.3.3.3.- Capa de tetraedros dispuestos en red hexagonal.

En la lamina octaédrica de alúmina, $Al(OH)_6$, (Tipo gibosita) constituida por octaedros que incluyen un catión (Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}) situado en el centro de seis oxidrilos, los octaedros se unen entre sí compartiendo aristas, es decir, compartiendo oxidrilos con octaedros vecinos, tal como se puede ver en la figura 10.3.3.4.3.3.4.

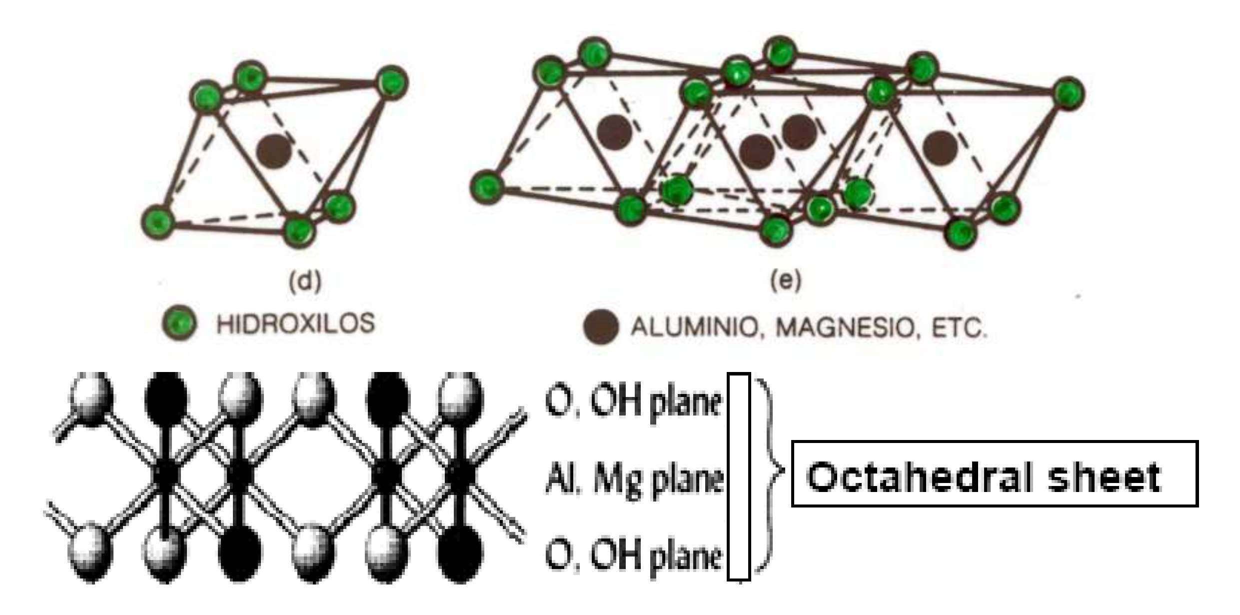


Figura 10.3.3.4.3.3.4.- Hoja de unidades octaédricas.

Cuando el catión central de los octaedros es trivalente (Al^{3+}) sólo se necesita que dos tercios de los huecos centrales octaédricos estén ocupados para balancear la capa eléctricamente (Figura 10.3.3.4.3.3.5.a). En cambio, cuando el catión central es bivalente Mg^{2+}, (Lámina octaédrica de óxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, tipo brucita) o Fe^{2+} se necesita que todos los huecos centrales estén ocupados (Figura 10.3.3.4.3.3.5.b).

Esto sirve de base para la división de los minerales arcillosos según la composición química de la lámina octaédrica: se dice que son dioctaédricos cuando el catión central es trivalente (el Al es el catión octaédrico dominante) y se dice que son trioctaédricos cuando el catión central es bivalente (Mg^{2+} dominante en la capa octaédrica).

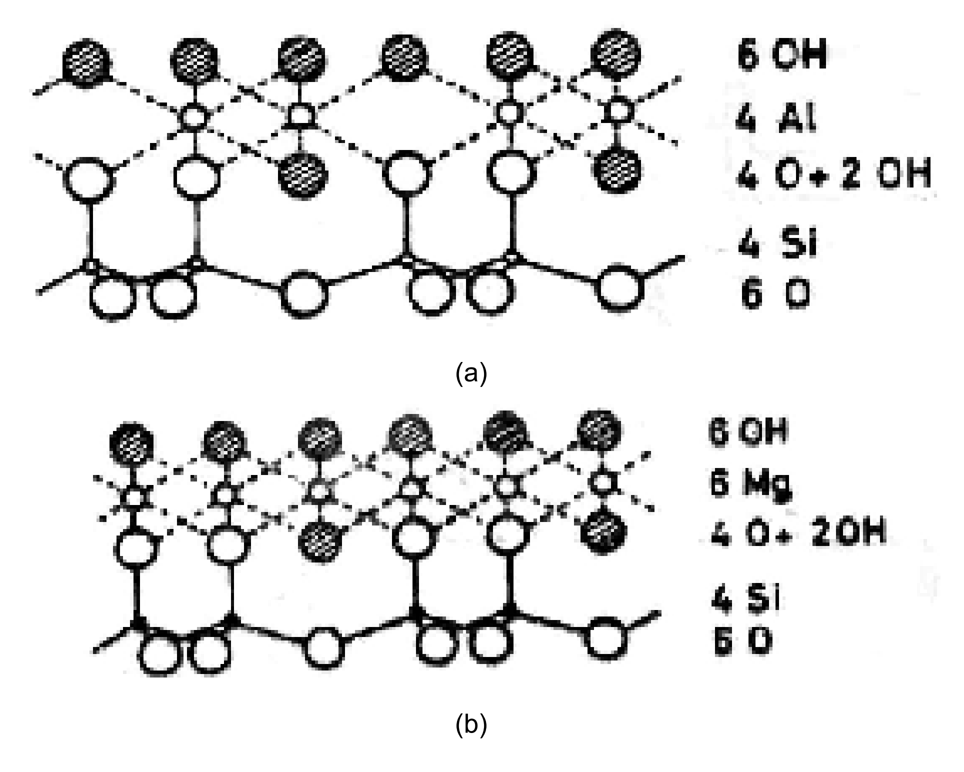


Figura 10.3.3.4.3.3.5.- Componentes elementales de las capas de los minerales arcillosos: (a).- lámina dioctaédrica; (b).- lámina trioctaédrica.

Las capas de tetraedros y octaedros se acoplan dando láminas u hojas El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encuentran sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(OH)^-$ de la capa octaédrica, de forma que, en este plano, quede un $(OH)^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(OH)^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Figura 10.3.3.4.3.3.6).

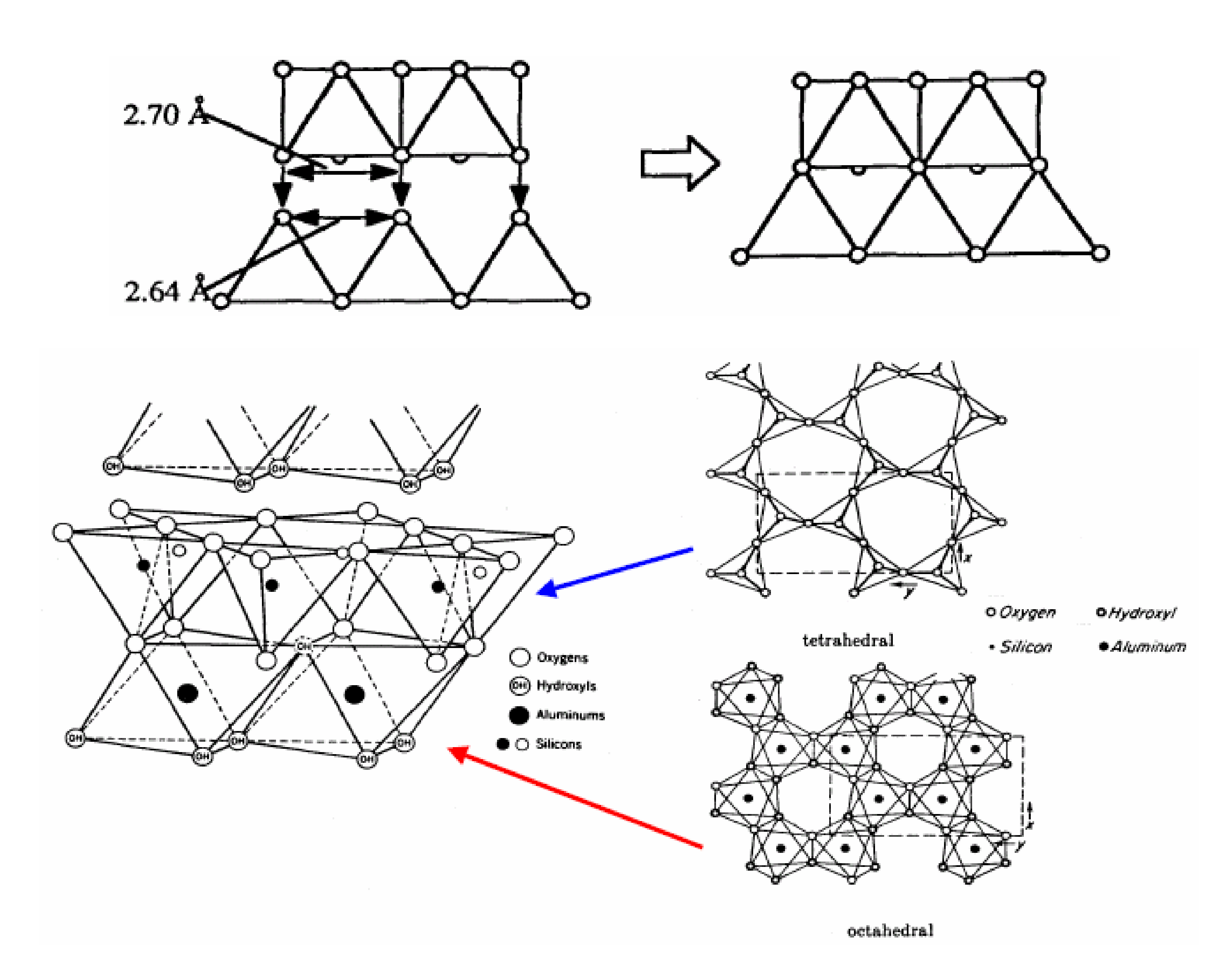


Figura 10.3.3.4.3.3.6.- Estructura ideal de un filosilicato 1:1 dioctaédrico

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica, denominándose bilaminares, 1:1, ó T:O (Figura 10.3.3.4.3.3.6); o bien por tres láminas: una octaédrica y dos tetraédricas y se denominan trilaminares, 2:1 ó T:O:T (Figura 10.3.3.4.3.3.7).

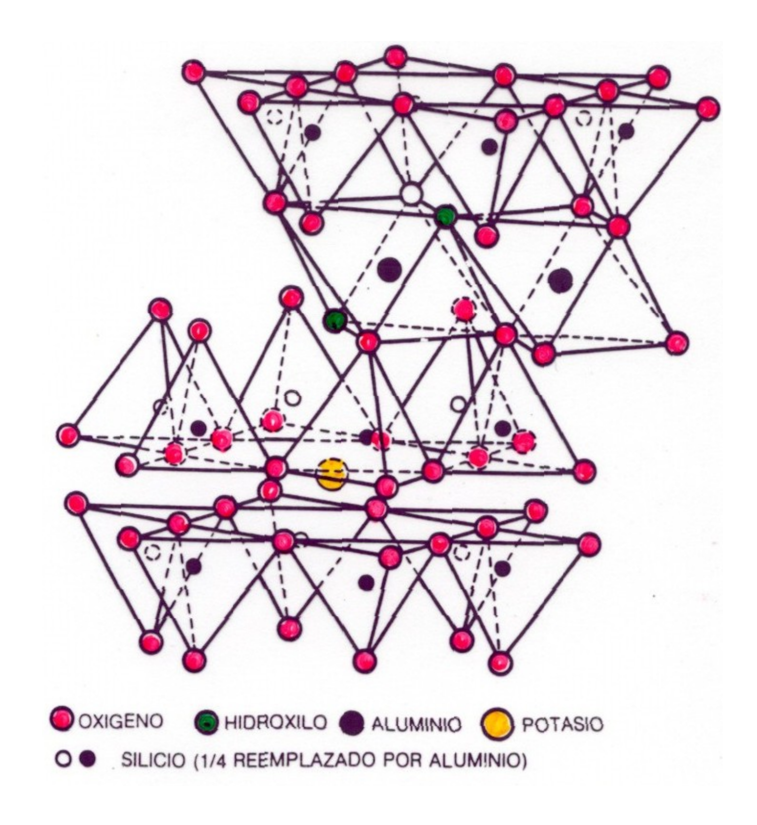


Figura 10.3.3.4.3.3.7.- Estructura ideal de un filosilicato 2:1 dioctaédrico

A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se denomina lámina, y el apilamiento de estas láminas en dirección vertical forma la estructura cristalina (Figura 10.3.3.4.3.3.8).

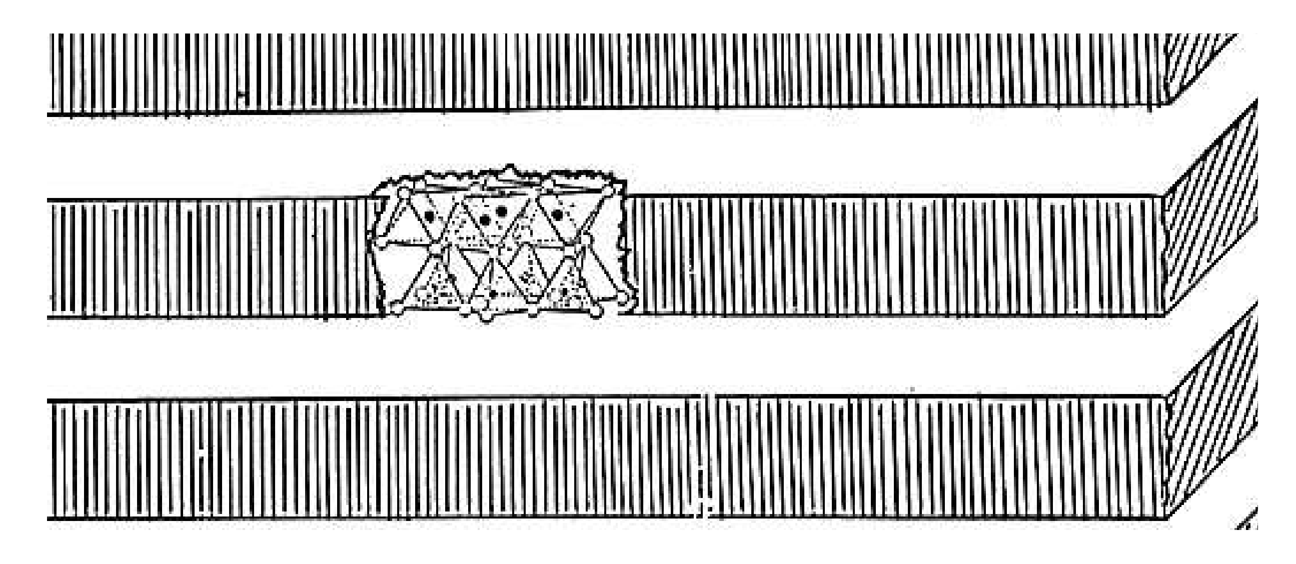


Figura 10.3.3.4.3.3.8.- Estructura en láminas u hojas.

Esta estructura es esencial en los minerales arcillosos filíticos. La cohesión en el plano de la hoja es muy grande, pero muy débil lateralmente, lo que confiere a estos minerales propiedades plásticas (caolinitas) o de fisuras particularmente claras (micas).

La unión se realiza a través de compartir los oxígenos apicales con una valencia libre de la lámina tetraédrica. Estos oxígenos actúan como puentes de unión entre tetraedros y octaedros, permitiendo una verdadera fusión entre ellos. Cada uno de estos oxígenos, resulta ser común a un tetraedro de la lámina tetraédrica y a dos octaedros (si el catión central es Al^{3+}, lámina dioctaédrica) o tres octaedros (si el catión central octaédrico es Mg^{2} o Fe^{2+}, lámina trioctaédrica). Esto se observa claramente en la figura. 10.3.3.4.3.3.5.a y b.

En algunos filosilicatos (esmectitas, vermiculitas, micas...) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T:O o 2:1:1.

La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural (Figura 10.3.3.4.3.3.9) Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca).

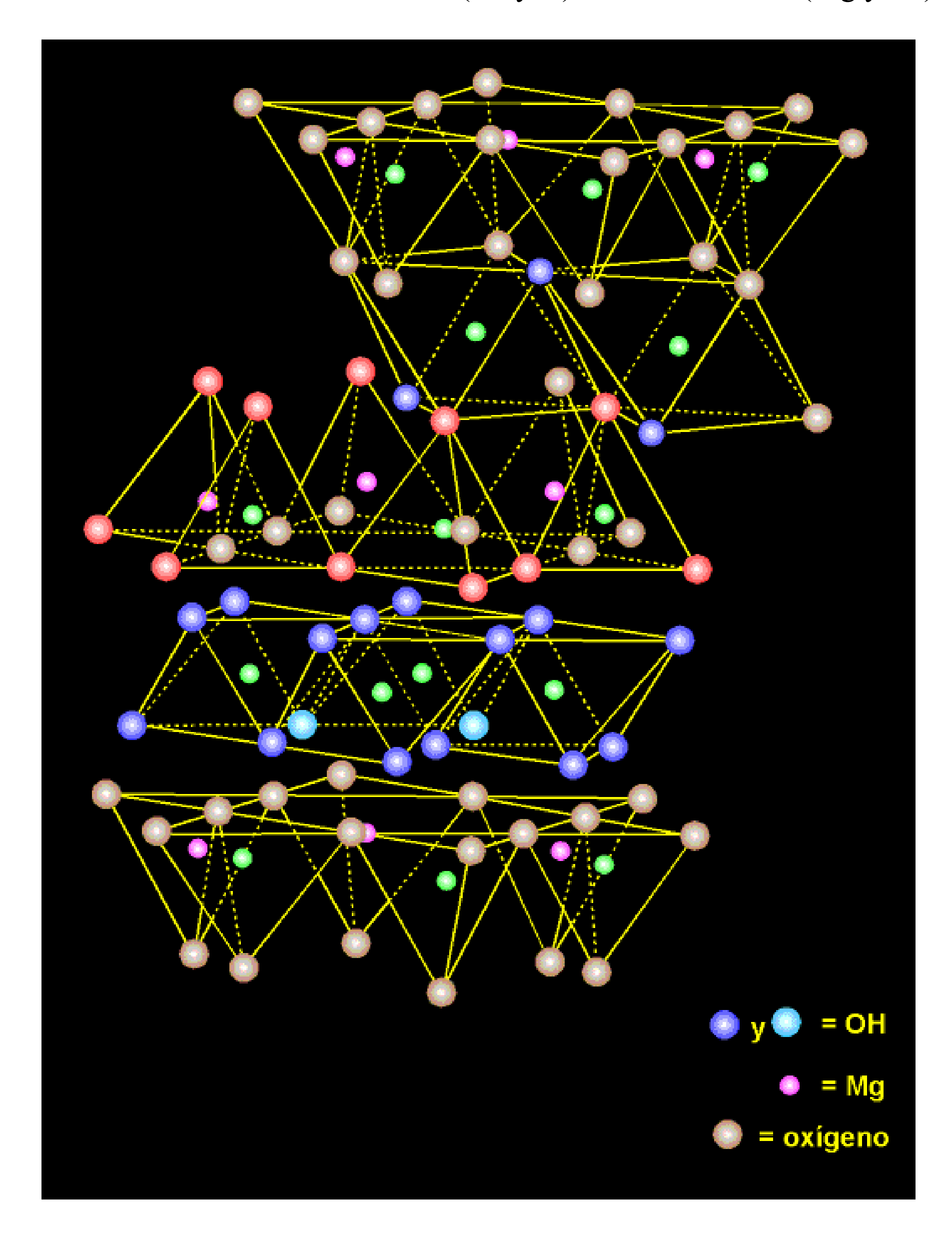


Figura 10.3.3.4.3.3.9.- Estructura ideal de un filosilicato 2:1:1 (T:O:T:O).

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

Entonces los filosilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos (Tabla 10.3.3.4.3.3.1). Como puede verse pertenecen a los filosilicatos grupos de minerales tan importantes como las micas y las arcillas.

Tabla 10.3.3.4.3.3.1.- Clasificación de los filosilicatos.

	DIOCTAEDRICOS		TRIOCTAEDRICOS		CARGA
BILAMINARES T : O 1:1		Caolinita		Antigorita	
	CANDITAS	Nacrita	SERPENTINA	Crisotilo	
		Dickita		Lizardita	
		Halloisita		Bertierina	X = 0
TRILAMINARES T : O : T 2 : 1	Pirofilita		Talco		X = 0
		Montmorillonita		Saponita	X = 0,2-0,6
	ESMECTITAS	Beidellita	ESMECTITAS	Hectorita	
		Nontronita			
	Vermiculitas		Vermiculitas		X = 0,6-0,9
	Illitas				X = 0,9
		Moscovita		Biotita	X = 1
	MICAS	Paragonita	MICAS	Flogopita	
				Lepidolita	
T : O . T : O 2 : 1 : 1	CLORITAS				
FIBROSOS	Paligorskita		Sepiolita		

Por su parte, los minerales arcillosos se clasifican en diferentes grupos según el espesor de la hoja elemental. Se distinguen así los grupos del tipo del caolín, del tipo de la mica, del tipo de la clorita, en los cuales las hojas miden respectivamente 7, 10 y 14 $\mathring{A}$ (Tabla 10.3.3.4.3.3.2). De cada uno de estos subgrupos estructurales se derivan un gran número de minerales por sustitución de cationes en las capas, interposición de agua entre las hojas, disposición—de unas hojas con respecto a otras, modo de unión de las hojas, etc.

Tabla 10.3.3.4.3.3.2.- Clasificación de las arcillas.

GRUPO DE ARCILLAS	FORMACIÓN Mg^{2+} / Al^{3+}	FORMACIÓN Si^{4+} / Al^{3+}	CATIONES INTERLAMINARES	ESPESOR DE LA HOJA $\left(\mathring{A}\right)$
Grupo Caolín (Caolinita, Nacrita, Anauxita, etc.)	TRIOCTAEDRAL	1:1 Si - Al (Isoelectricas)	Alta en magnesio Bajo en potasio	7.18
Grupo Zeolitas (Clinoptilolitas, Aragonitas, etc.)	TECTOSILICATOS / DIOCTAEDRAL	1:2 Si - Al - Al (Polar, Expandible)	Alto en calcio y/o sodio	
Grupo Montmorillonitas (Esméctica, Bentonitas, Beidelita, etc.)	DIOCTAEDRAL	2:1 Si -Al - Si (Polar, Expandible)	Alto en calcio y/o sodio	
Grupo Micas – **Hidratadas** (Sepiolitas, Vermiculitas, Atapulguita)	DIOCTAEDRAL Y/O TRIOCTAEDRAL	2:1 **Si -Al - Si** (Polar y/o Dipolares) (Expandible)	Alto en potasio Bajo en magnesio	9.5 (Talco) 10 (Mica)
Grupo Micas– **No Hidratadas** (Ilitas, Cloritas)	TRIOCTAEDRAL	**2:1:1** **Si - Al - Si - Al** (Dipolares, No expandible)	**Alto en magnesio Bajo en potasio**	14

10.3.3.4.3.4.- Minerales con estructura tipo caolín (Dos capas por hoja).

Uno de los minerales de arcilla mas comunes, la caolinita, tiene una estructura de silicato laminar relativamente sencilla ya que esta formada por dos capas. La formula de la caolinita es $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, en la cual la capa tetraédrica de sílice, representada por $(Si_2O_5)^{2-}$, esta neutralizada eléctricamente por una capa adyacente de $\left[Al_2(OH)_4\right]^{2+}$. En la figura 10.3.3.4.3.4.1, la cual se muestra en una vista desarrollada en la dirección vertical para mostrar con una mejor perspectiva las posiciones de los iones y de las dos capas distintas. El plano medio de aniones esta formado por iones 0^{2-} que provienen de la capa $(Si_2O_5)^{2-}$, así como por iones OH^- que son parte de la capa de $\left[Al_2(OH)_4\right]^{2+}$. Mientras el enlace entre estas dos capas es fuerte y de carácter intermedio entre iónico y covalente, las otras capas adyacentes están solo ligeramente enlazadas unas a otras mediante fuerzas de Van der Waals.

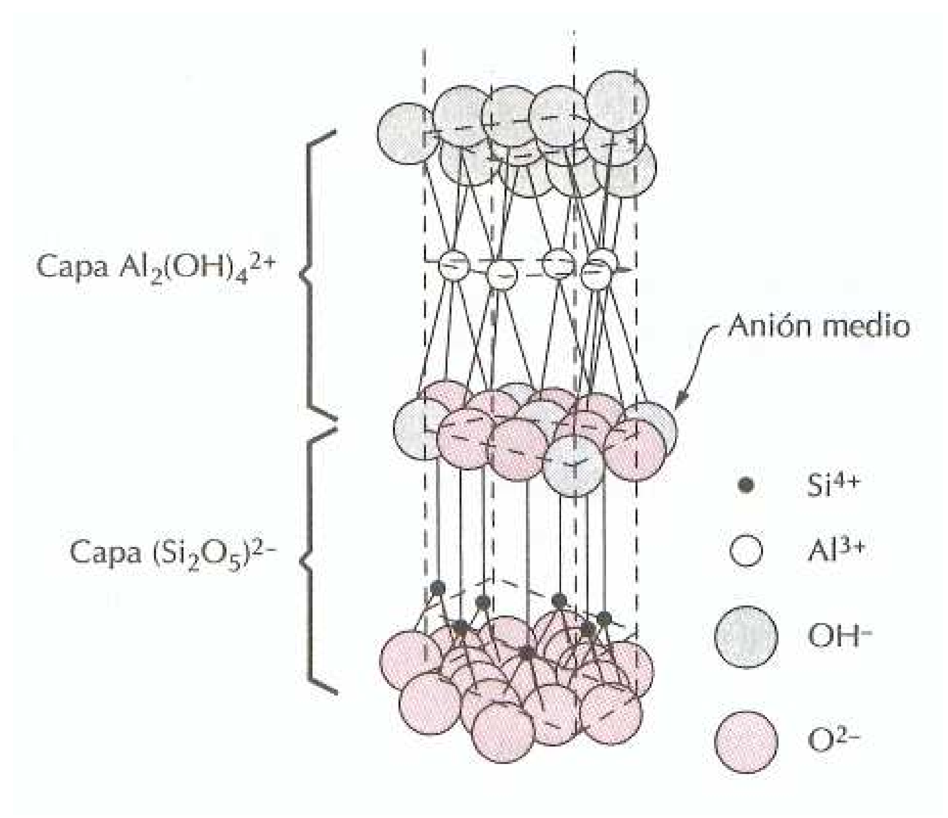


Figura 10.3.3.4.3.4.1.- Estructura de la caolinita.

Las capas elementales de los minerales de este grupo están constituidas por la asociación de una capa octaédrica de Al o Mg y una capa de tetraedros de silicio. Los oxígenos ocupan los vértices comunes de los poliedros y los vértices de los octaedros que no están unidos a los tetraedros de sílice están ocupados por oxhidrilos (Figura 10.3.3.4.3.4.2).

Si se designa por X a los elementos en posición octaédrica y por Y a los elementos en posición tetraédrica, los minerales del tipo del caolín corresponden a la fórmula ideal, para una semi-malla, siguiente:

$$X_n\left(Y_2O_5\right)\left(OH\right)_4$$

en la que Y es principalmente Si^{4+} pero también puede ser Al^{3+} o en raras ocasiones Fe^{3+}.

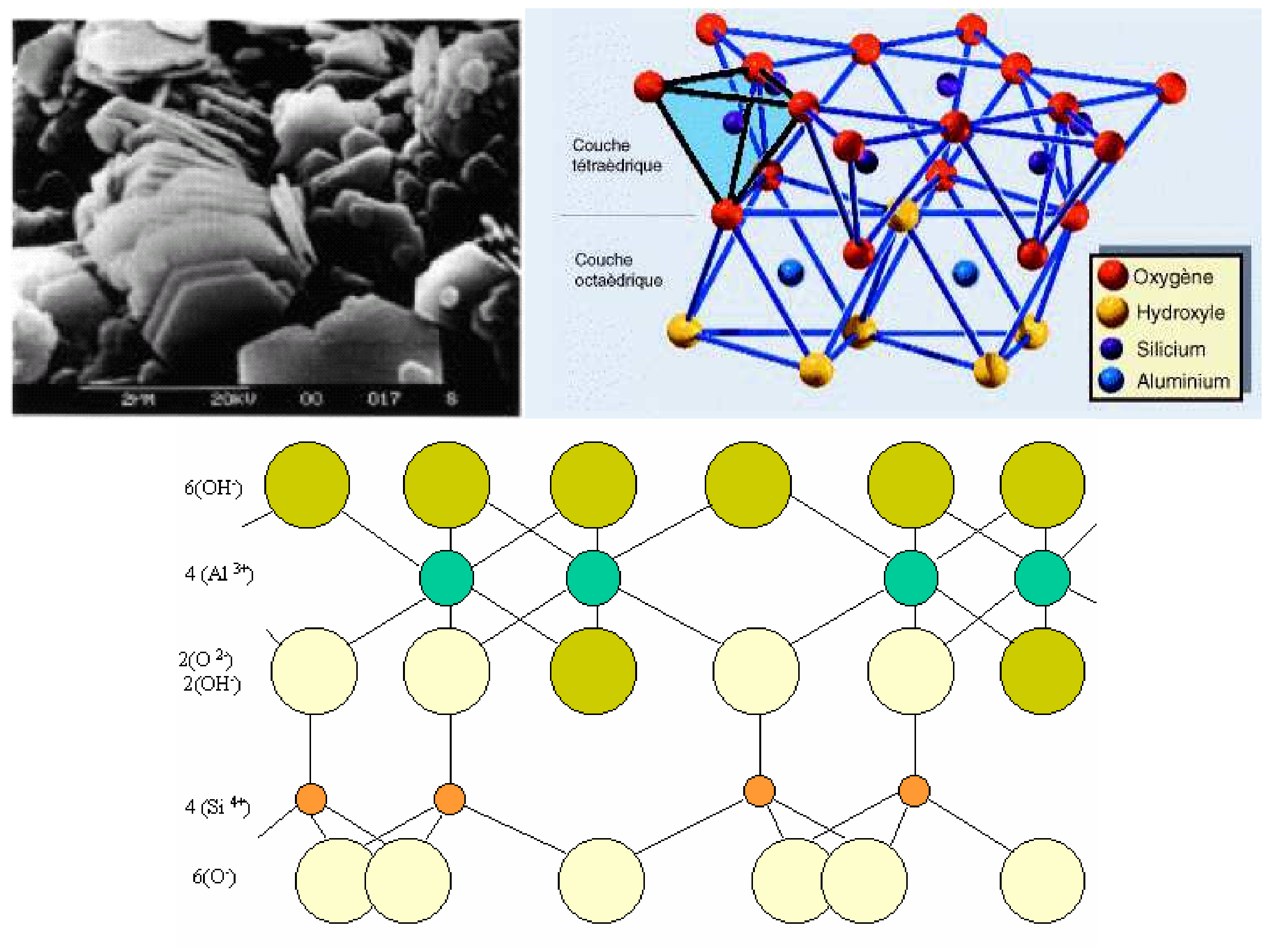


Figura 10.3.3.4.3.4.2.- Estructura de la caolinita.

(i).- Capa trioctaédrica.

Los minerales de capa trioctaédrica, para los que n = 3, constituyen la familia de las serpentinas en la que el mineral tipo es la antigorita o serpentina. La mayor parte de las serpentinas presentan una composición química compleja debido a la sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} y de Mg^{2+} por Fe^{2+} o Ni^{2+}. La sustitución es parcial en la amesita y total en la chamosita. La sustitución de aluminio por silicio en los tetraedros da lugar a las bertierinas, de fórmula general:

$$(Al_xMg_{3-x})[Si_{2-x}Al_x]O_5(OH)_4$$

en las que pueden haber sustituciones octaédricas de zinc, manganeso o hierro ferroso. Estos minerales no son de interés cerámico.

(ii).- Capa dioctaédrica

Los minerales de capa dioctaédrica constituyen la familia de la caolinita que es el elemento fundamental de la mayor parte de las arcillas y caolines empleados en cerámica. En estos minerales, las sustituciones son muy raras. Pueden dividirse en minerales no hidratados e hidratados.

(a).- Minerales de capa dioctaédrica no hidratados.

En estos minerales, la unión entre las capas se realiza por medio de fuerzas de Van der Waals y no existe posibilidad de intercalación de moléculas de agua, moléculas orgánicas u otros iones minerales.

Las capas de estos minerales, al estar unidas por fuerzas débiles (Van der Waals), tienen la posibilidad de deslizarse unas sobre otras, lo que confiere a estos minerales sus propiedades plásticas. Más modernamente se sabe que estas fuerzas de unión entre capas están regidas por puentes de hidrógeno.

La unión entre capas puede realizarse en diferentes posiciones de los dos planos, uno que lleva los $(OH)^-$ y el otro que aporta grupos O^{2-} capaces de atraer al ión hidrógeno del oxidrilo. Las diferentes posiciones de unión entre los planos determina el sistema cristalino del mineral (Figuras 10.3.3.4.3.4.3 y 10.3.3.4.3.4.4).

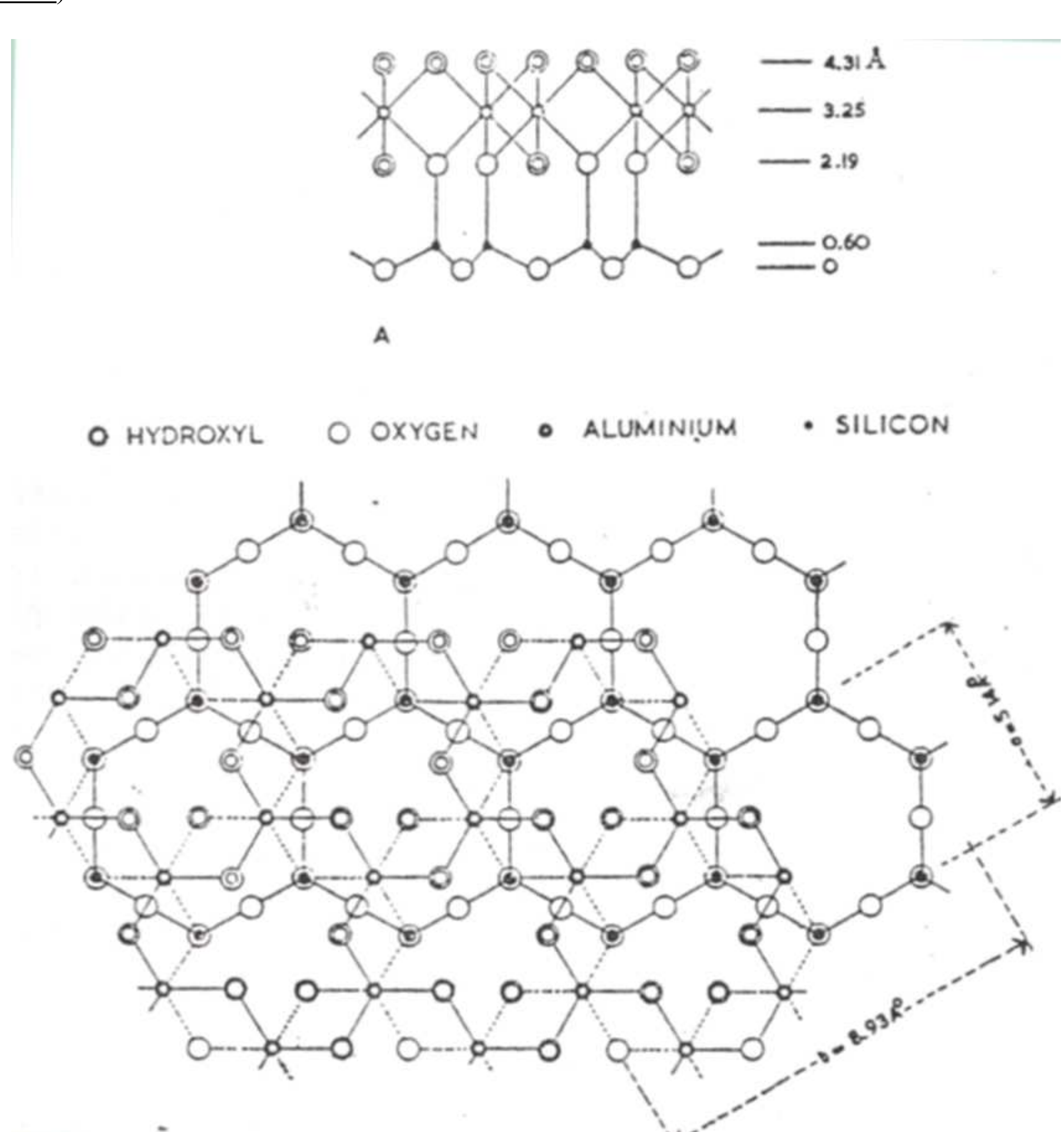


Figura 10.3.3.4.3.4.3.- Estructura de la caolinita.

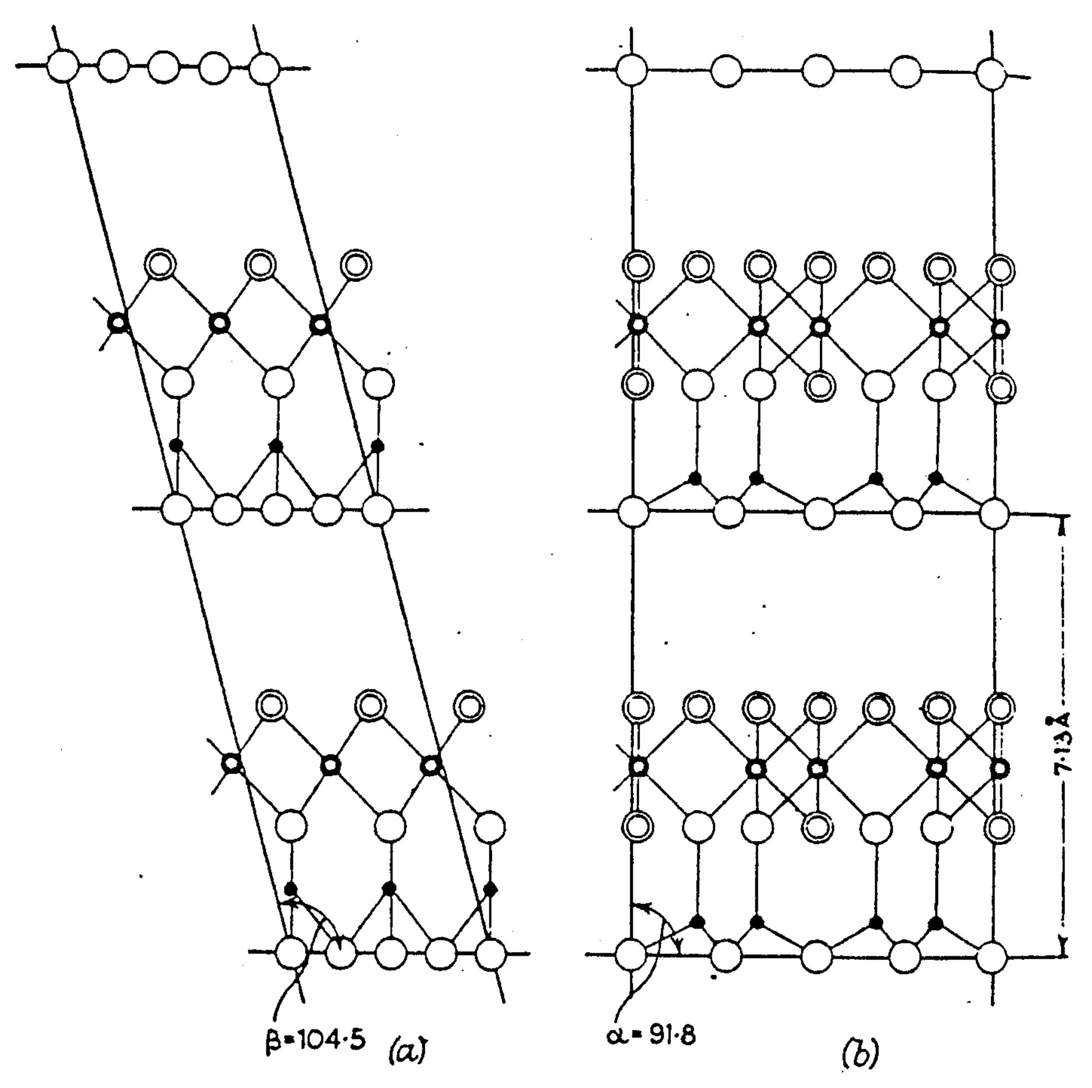


Figura 10.3.3.4.3.4.4.- Estructura de la caolinita.

Los minerales no hidratados del grupo del caolín comprenden cuatro especies cristalográficas: caolinita, nacrita, dickita y livesita.

Estos minerales difieren por la posición de sus diferentes capas. La caolinita está caracterizada por el ordenamiento perfecto de las capas que la componen, las capas se encuentran situadas igualmente unas con respecto a otras, lo que confiere una sola capa por malla con un conjunto triclínico. El número de capas por malla es de dos para la dickita y de seis para la nacrita (Figura 10.3.3.4.3.4.5). La dickita conserva la forma cristalina monoclínica, la nacrita y la livesita tienen formas cristalinas ortorrómbica y seudomonoclinica respectivamente.

Otro mineral es la metahalloisita que posee una red muy desordenada en cuanto a la orientación. La caolinita y la metahalloisita constituyen los términos primero y último de esta serie de minerales.

La dickita y la nacrita son raras en la naturaleza, en cambio la caolinita es un mineral muy abundante.

Todos estos minerales responden a la fórmula $2SiO_2.Al_2O_3.2H_2O$.

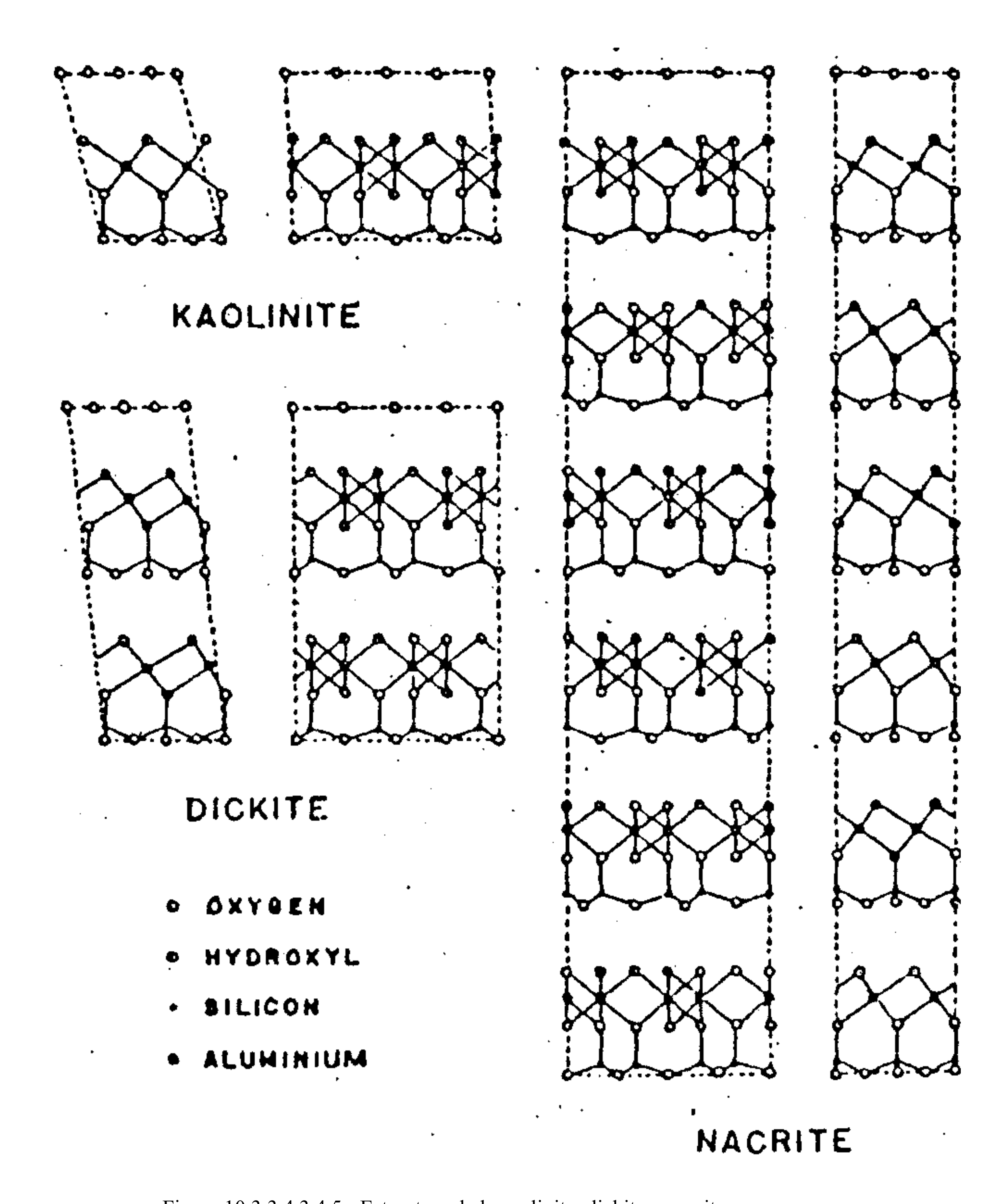


Figura 10.3.3.4.3.4.5.- Estructura de la caolinita, dichita y nacrita.

(b).- Minerales de capa dioctaédrica hidratados.

Estos minerales poseen sus capas separadas por una capa de moléculas de agua, en la que pueden tomar iones minerales o moléculas orgánicas. El mineral tipo es la halloisita, 2SiO2.Al_2O_3.$2H_2O$ + $2H_2O$. La presencia de moléculas de agua da origen a una distancia reticular total de 10.1 $\mathring{A}$ y a una cierta independencia entre capas, lo que permite su arrollamiento en forma de tubo.

Por calentamiento a 40°C, en una atmósfera seca, se van perdiendo las moléculas de agua entre capas y se van desarrollando los tubos hasta llegar a la metahalloisita.

10.3.3.4.3.5.- Minerales con estructura tipo mica (Tres capas por hoja).

Los minerales de este grupo están constituidos por tres capas: una octaédrica de Al^{3+} o Mg^{2+} situada entre dos capas hexagonales de tetraedros de sílice. Son numerosos los minerales que presentan esta estructura y las sustituciones son frecuentes, tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica, lo que obliga a la presencia de diferentes cationes para asegurar la neutralidad eléctrica.

La naturaleza de los cationes y su unión más o menos estrecha con las capas del mineral multiplican las especies químicas y modifican las propiedades fisicoquímicas del mineral. Se distinguen entre estos minerales los que no contienen agua zeolitica en su estructura o intercalada entre sus capas, que son: mica, pirofilita, talco y flogopita, los que están parcialmente hidratados: glauconita e ilita y los que están hidratados: montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita y vermiculita.

Todos estos minerales responden a la fórmula general:

$$X_n\left(Y_4O_{10}\right)\left(OH\right)_2Z$$

en la que Z representa los cationes fijados en las diversas micas o los cationes intercambiables en los otros minerales y X e Y son los iones en posición octaédrica y tetraédrica en la estructura. El valor de n es igual a 3 (n = 3) cuando la capa central es trioctaédrica e igual a 2 (n = 2) cuando es dioctaédrica.

(i).- Minerales tipo (Talco y Pirofilita).

El mineral magnesiano tipo es el talco y el aluminoso la pirofilita. Sus fórmulas estructurales aparecen en las figuras 10.3.3.4.3.5.1 y 10.3.3.4.3.5.2, respectivamente. El conjunto de la capa es neutro y no aparecen cationes alcalinos o alcalino-térreos, por lo que Z = 0

Sus fórmulas son las siguientes:

Pirofilita: $Al_2\left(Si_4O_{10}\right)\left(OH\right)_2$

Talco: $Mg_3\left(Si_4O_{10}\right)\left(OH\right)_2$

La pirofilita es un mineral relativamente raro. Los grupos oxidrilo están en el interior de la capa, protegidos por dos capas de tetraedros. Es un mineral casi inerte, no reacciona con ácidos ni bases y tiene dureza 1 como el talco.

Figura 10.3.3.4.3.5.1.- Estructura del talco.

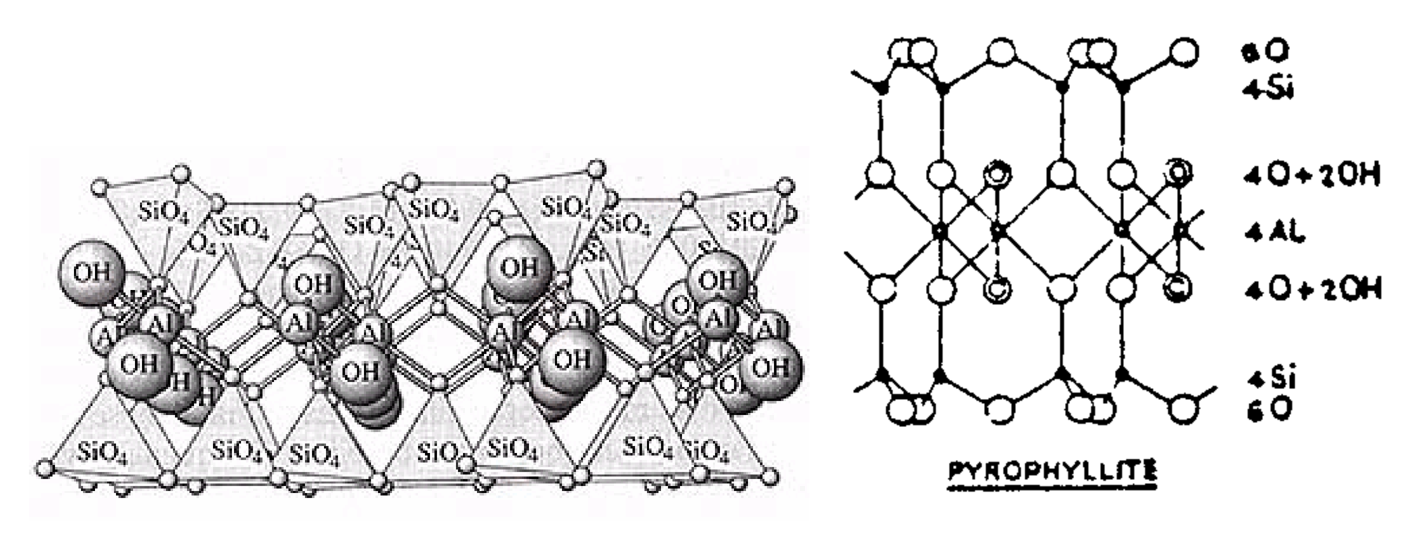


Figura 10.3.3.4.3.5.2.- Estructura de la pirofilita.

(ii).- Minerales derivados cristalográficamente (no diagenéticamente)

(a).- Familia de las micas.

Presentan la misma estructura que los minerales precedentes. El equilibrio eléctrico se restablece por la presencia de iones Ca^{2+}, K^{+} y Na^{+}, que forman parte del retículo cristalino. Estos iones de gran diámetro se unen a los oxígenos de las capas tetraédricas exteriores de dos capas superpuestas sobre las que se reparten las valencias residuales provenientes de la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+}. De este modo, aseguran la cohesión entre las capas.

En el caso de las micas aluminosas, la capa aluminosa no tiene sustitución. En la capa tetraédrica, un silicio de cada cuatro está reemplazado por un aluminio, lo que da la mica potásica o moscovita que corresponde a una composición química bien definida dada por la fórmula:

$$Al_2\left(Si_3Al\right)O_{10}\left(OH\right)_2K \quad \text{o también} \quad 6SiO_2.3Al_2O_3.K_2O.2H_2O$$

En la figura 10.3.3.4.3.5.3 puede verse la estructura de la moscovita.

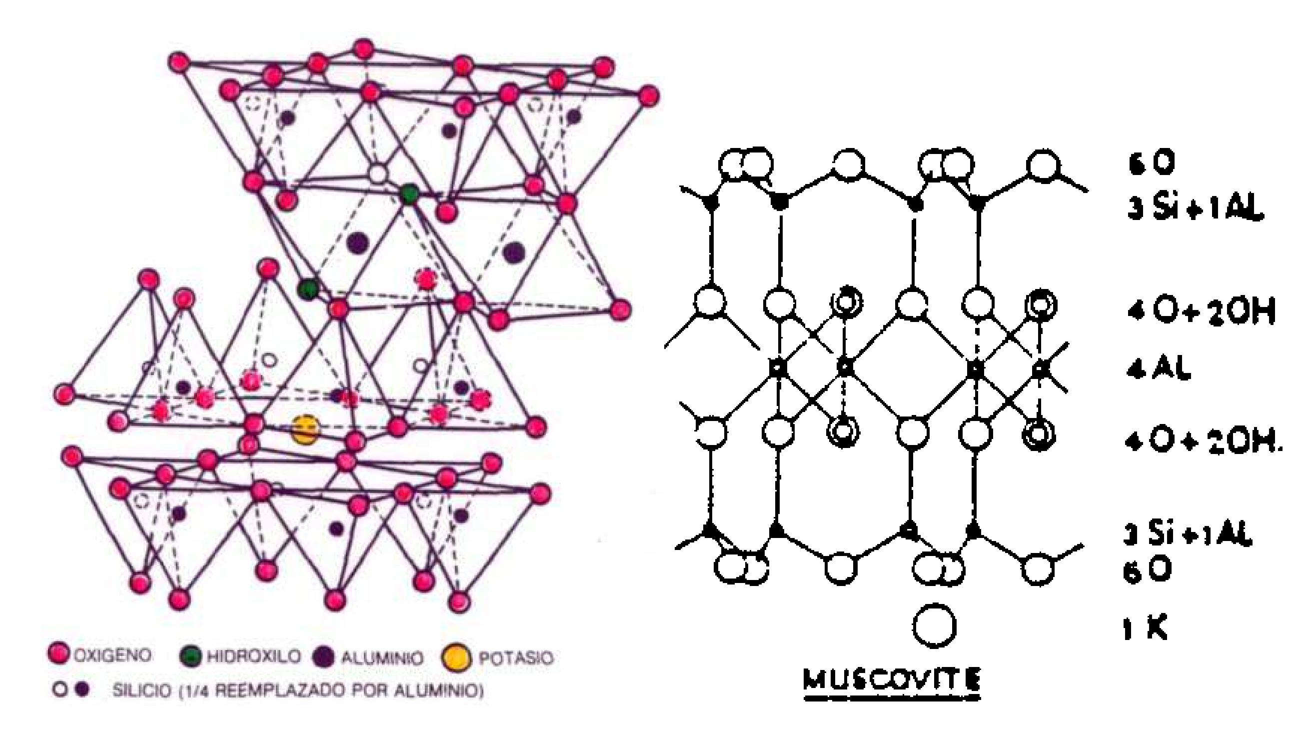


Figura 10.3.3.4.3.5.3.- Estructura de la moscovita.

La mica sódica o paragonito, de fórmula:

$$Al_2\left(Si_3Al\right)O_{10}\left(OH\right)_2Na$$

conserva la misma sustitución, pero no así la mica cálcica o margarita que presenta una sustitución de dos silicios por dos aluminios. Su fórmula es la siguiente:

$$Al_2\left(Si_2Al_2\right)O_{10}\left(OH\right)_2Ca$$

La moscovita se presenta en forma de láminas flexibles y elásticas. La sericita es un mineral hidratado que proviene de la descomposición de la moscovita o de feldespatos. Su composición química viene dada por la fórmula

$$6SiO_2.3Al_2O_3.K_2O.4H_2O$$

La flogopita es la mica magnesiana, en la que un silicio de cada cuatro está reemplazado por un aluminio, sin sustituciones en la capa octaédrica. Su composición es:

$$Mg_3\left(Si_3Al\right)O_{10}\left(OH\right)_2K$$

correspondiente a:

$$6SiO_2.Al_2O_3.6MgO.K_2O.2H_2O$$

La facilidad de sustitución del Mg^{2+} por el Fe^{2+} lleva a las micas negras (biotitas).

(b).- Familia de la ilitas.

La estructura de estos minerales es parecida a la de las montmorillonitas. La sustitución de sílice por alúmina en las capas tetraédricas varía desde el 10 al 20 % y los iones que compensan el defecto de carga eléctrica suelen ser iones potasio y no son reemplazados fácilmente. Estos iones aseguran la unión de las capas del mineral. La relación $\frac{Silice}{Alumina}$ varía en estos minerales desde 2 a 4, siendo generalmente de 3. Las ilitas aluminosas tienen una composición muy parecida a la sericita (moscovita muy dividida). Son minerales muy abundantes en la naturaleza.

La glauconita es una ilita ferrífera que se presenta en forma de granos verdes criptocristalinos que se encuentran en numerosos yacimientos sedimentarios.

En la figura 10.3.3.4.3.5.4 puede verse la estructura de la ilita.

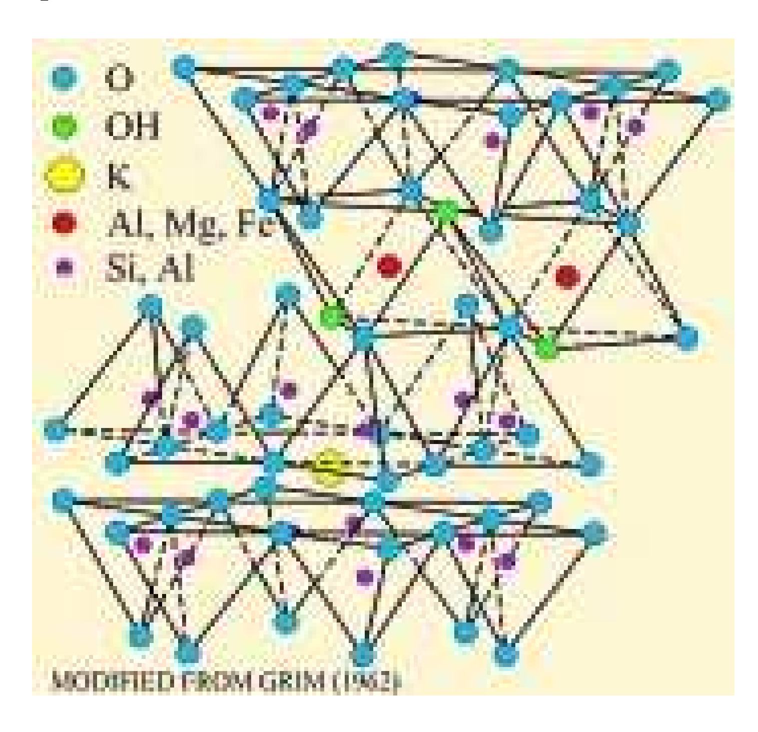


Figura 10.3.3.4.3.5.4.- Estructura de la ilita.

(c).- Familia de las montmorillonitas.

En esta familia, las capas di o trioctaédricas están separadas por un número variable de capas de moléculas de agua. Los minerales de capa trioctaédrica derivan del talco (hectorita y saponita) y los de capa dioctaédrica derivan de la pirofilita (familia de las montmorillonitas, beidellitas), pero mientras que este último grupo forma una serie continua, no se han encontrado minerales de transición entre la hectorita y la saponita. Su estructura se representa en la figura 10.3.3.4.3.5.5.

Las montmorillonitas reponden a la fórmula general:

$$(Al_{2-x}Mg_x)(Si_{4-y}Al_y)O_{10}(OH)_2CE_{x+y}+H_2O$$

en la que CE son los cationes intercambiables. Una fórmula media seria:

$$(Al_{1.66}Mg_{0.33})(Si_{3.85}Al_{0.15})O_{10}(OH)_2Na_{0.48}+H_2O$$

Las beidellitas no difieren de las montmorillonitas más que por su mayor proporción de iones Al^{3+} sustituidos por Si^{4+} en la capa tetraédrica:

$$(Al_{1.50}Mg_{0.50})(Si_{3.70}Al_{0.30})O_{10}(OH)_2 Na_{0.80} + H_2O$$

Las capas del mineral están separadas por moléculas de agua orientadas. El número de moléculas de agua depende de las condiciones higroscópicas y de los cationes adsorbidos; su número es de dos para los cationes divalentes Mg^{2+}, Ca^{2+} dando una distancia reticular de 15.5 $\mathring{A}$, y de una para los cationes Na^{+}, K^{+} dando una distancia reticular de 12.5 $\mathring{A}$ en condiciones atmosféricas normales. En presencia de al re húmedo, la distancia reticular puede llegar a ser de 18 $\mathring{A}$, en el primer caso, con la interposición de tres moléculas de agua e incluso de 21.4 $\mathring{A}$ para cuatro moléculas de agua interpuestas.

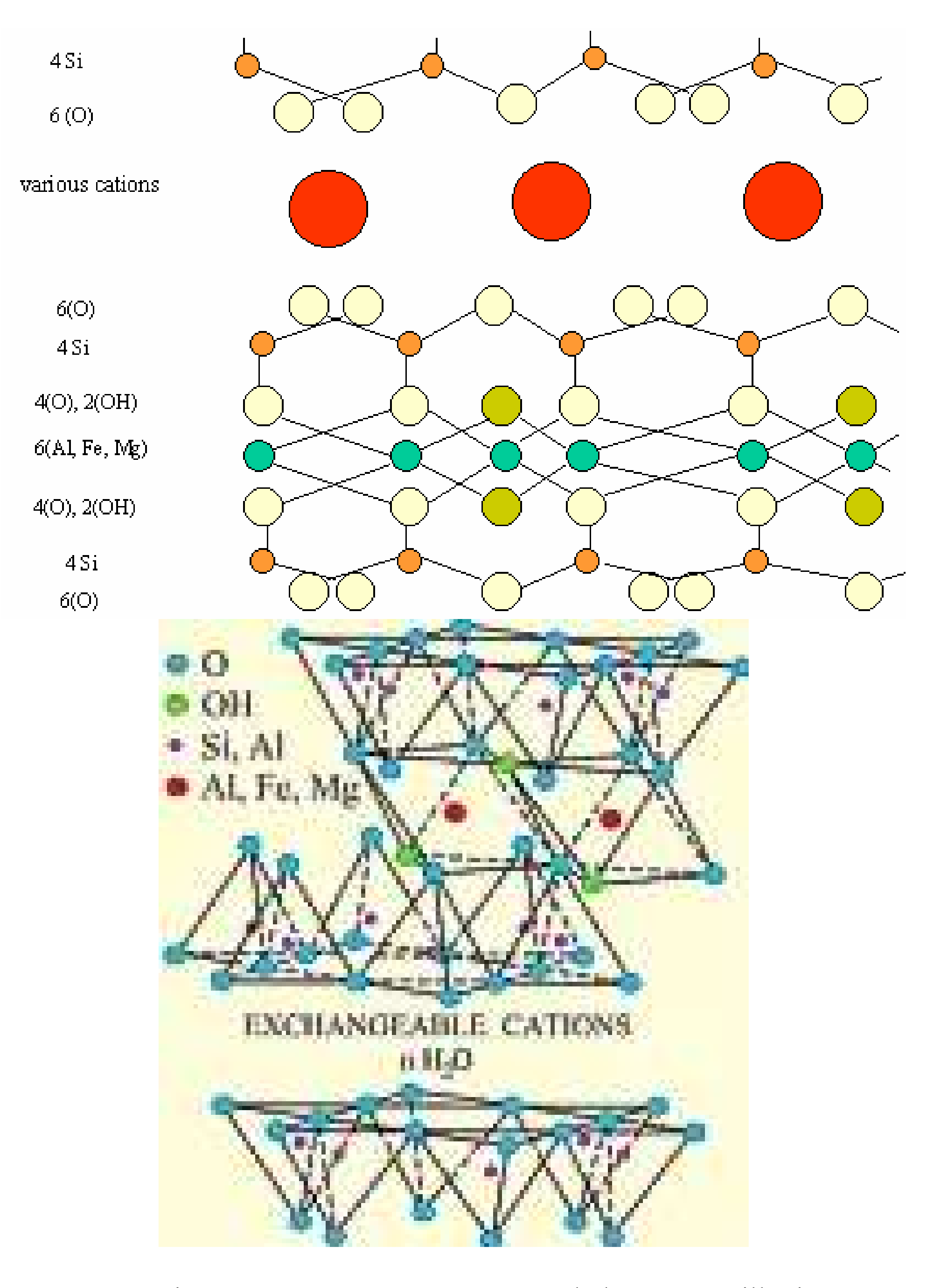


Figura 10.3.3.4.3.5.5.- Estructura de la montmorillonita.

Por calentamiento entre 300 y 500 °C, la distancia reticular disminuye hasta 12.5 $\mathring{A}$ correspondiente a la interposición de una sola molécula de agua. El fenómeno es reversible y el mineral puede rehidratarse, a menos que se supere dicha temperatura (agua zeolítica). Por encima de los 550° C, el agua desaparece y el mineral ya no vuelve a hidratarse.

Las moléculas de agua entre capas pueden ser reemplazadas por sustancias orgánicas como glicerina, etilenglicol, etc. Estos minerales dan reacciones coloreadas con ciertos fenoles y aminas aromáticas, como la coloración roja con la ortofenildiamina, azul con la parafenildiamina y con la bencidina. De este modo, el sulfato de bencidina se ha utilizado para distinguir la montmorillonita de la caolinita después de la eliminación de materia orgánica.

En la nontronita hay una sustitución parcial del Al^{3+} de las montmorillonitas-beidellitas por Fe^{3+}. Es un mineral bastante raro que se encuentra a menudo diseminado en los caolines.

$$\left[(Fe,Al)_{1.66}Mg_{0.33}\right](Si_4O_{10})(OH)_2Na_{0.33}+H_2O$$

Las arcillas de esta familia se utilizan en la industria, con el nombre de bentonitas, por su poder absorbente y en cerámica por su capacidad de aumentar la plasticidad.

(d).- Familia de las vermiculitas.

Las vermiculitas son minerales de alteración hidrotermal de las micas. Poseen la estructura de la biotita en la que los defectos de valencia, debidos a las sustituciones, se compensan con Mg^{2+} y Ca^{2+} fuertemente hidratados e intercambiables, que se localizan entre las capas sucesivas y aseguran su unión. Estos iones están situados en los centros de octaedros cuyos vértices están ocupados por moléculas de agua. Su capacidad de cambio de base es elevada, del orden de 100 a 150 meq. por cada 100 gr. de materia. Se emplean como aislantes térmicos después de calentadas a alta temperatura.

Las vermiculitas dioctaédricas responden a la fórmula general:

$$(Al_{2+y})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2CE_{x-y}+H_2O$$

donde el catión intercambiable (CE) es normalmente magnesio.

Las vermiculitas trioctaédricas son frecuentemente ferroso-férricas.

En la figura 10.3.3.4.3.5.6 puede verse la estructura de la vermiculita.

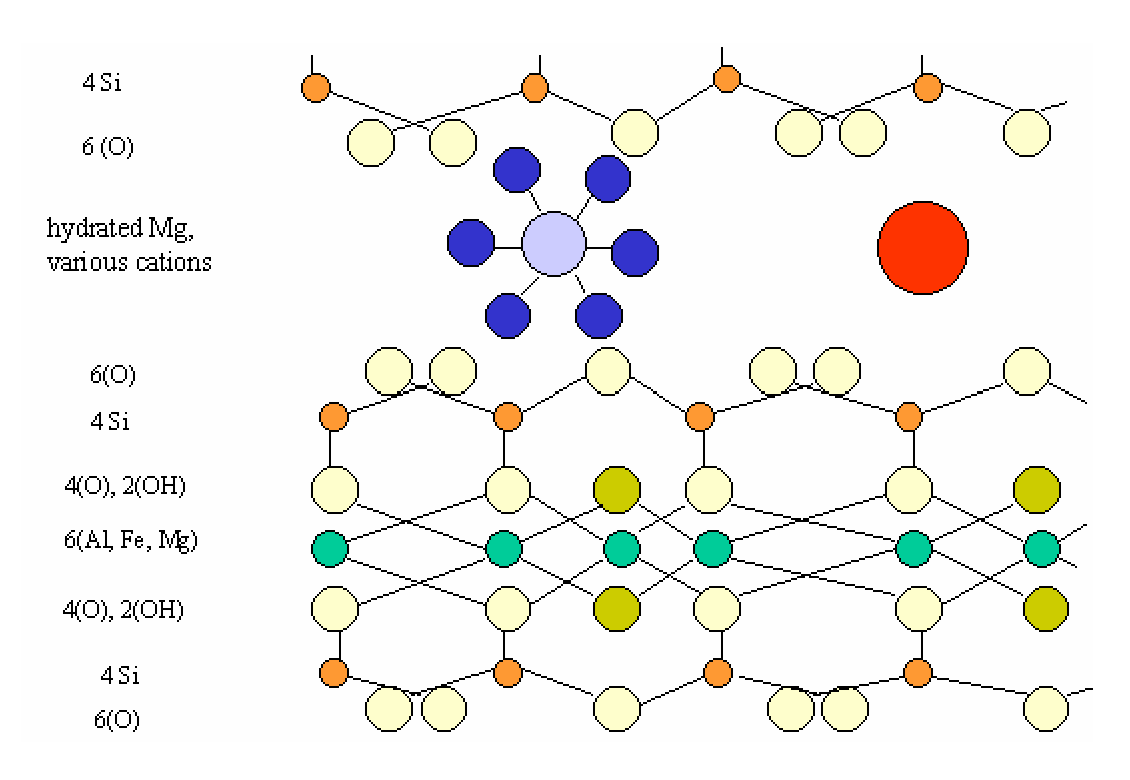
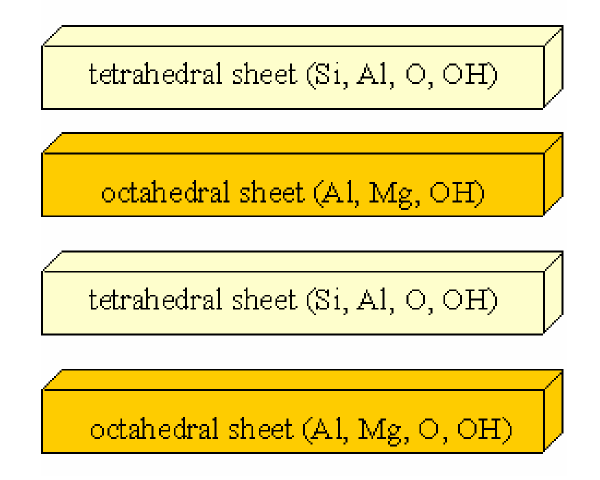


Figura 10.3.3.4.3.5.6.- Estructura de la vermiculita

10.3.3.4.3.6.- Minerales con estructura tipo clorita (Cuatro capas por hoja).

Este grupo esta caracterizado por una capa de flogopita asociada a una capa de brucita. La estructura ideal comprende una capa trioctaédrica de magnesio, una capa tetraédrica de silicio-aluminio, una capa trioctaédrica de magnesio y otra capa tetraédrica de silicio-aluminio.



La distancia reticular es de 14 $\mathring{A}$ y su fórmula general es:

$$X_{2n}(Y_4O_{10})(OH)_8 \qquad X = Mg,\ Y = Si$$

La leptoclorita o clorita verdadera presenta la fórmula:

$$(Mg_3)(Mg_{3-x}Al_x)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_8$$

Existen numerosas variedades que se diferencian por el valor de x, que varía entre 1 y 2, y por la naturaleza de los sustituyentes.

En la figura 10.3.3.4.3.6.1 puede verse la estructura de la clorita.

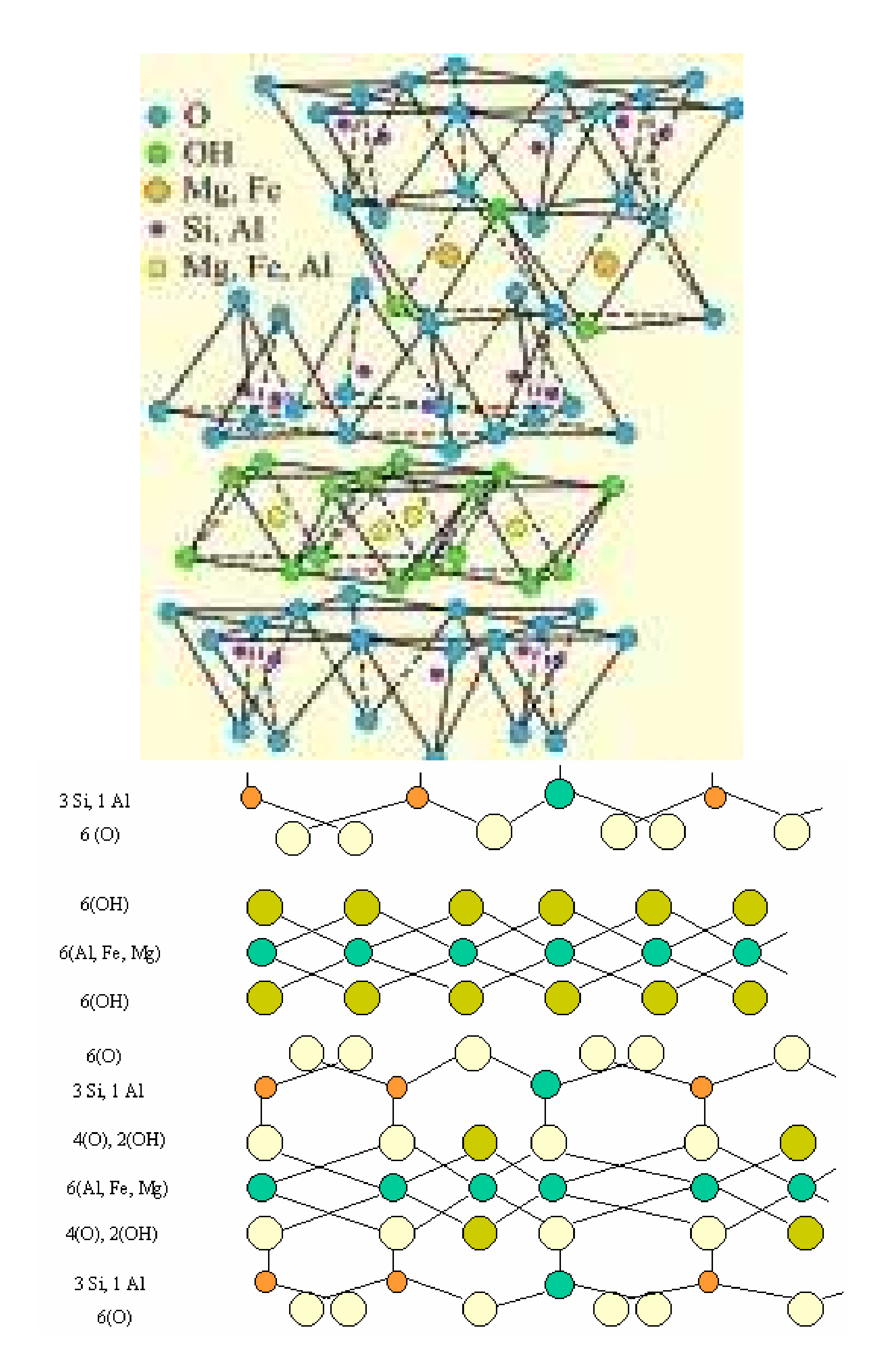


Figura 10.3.3.4.3.6.1.- Estructura de la clorita

10.3.3.4.- Estructuras cristalinas del corindón, $A_2^{[6]}X_3^{[4]}$.

La estructura tipo [Corindón] es una estructura binaria de gran importancia. El óxido de aluminio, Al_2O_3, es el material más importante que posee dicha estructura. Otros materiales son: Fe_2O_3, Cr_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_3, Ga_2O_3 y Rh_2O_3.

Los aniones O^{2-} están dispuestos en un empaquetamiento próximo al hexagonal compacto y los cationes rellenan los 2/3 de los huecos octaédricos. El número de coordinación de los cationes es 6 y el de los aniones 4. Para lograr una distribución uniforme de los cationes y de los aniones, cada octaedro Al-O comparte una cara y tres aristas con un octaedro adyacente.

En la figura 10.3.3.4.1 puede verse la estructura cristalina del corindón.

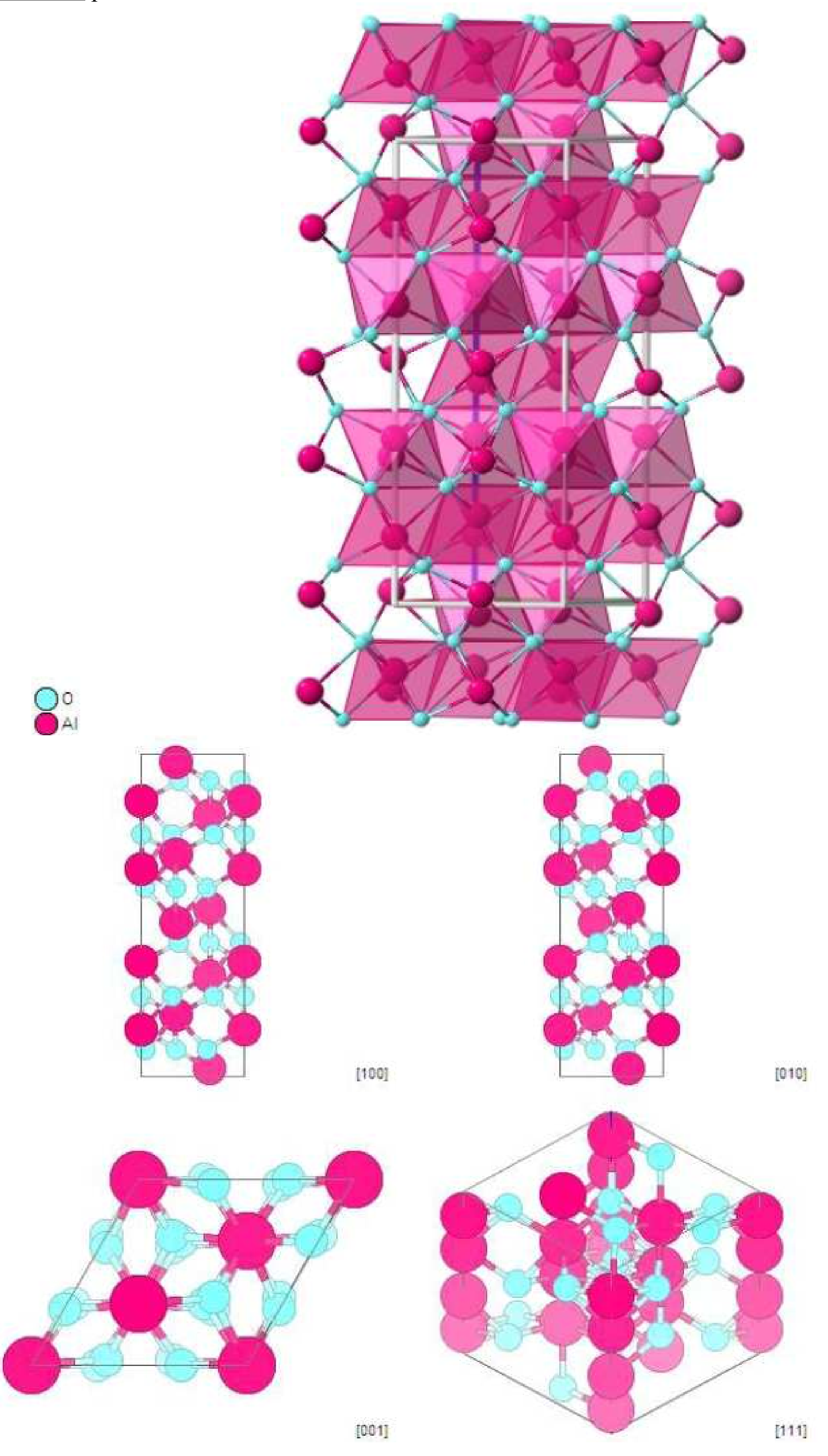


Figura 10.3.3.4.1.- Estructura cristalina del corindón.

10.4.- Estructuras cerámicas ternarias.

10.4.1.- Introducción.

Una estructura cerámica ternaria consiste, generalmente, en un ordenamiento de iones, compacto o próximo al compacto, con dos cationes de diferentes tamaños o cargas, que se ajustan en las posiciones intersticiales apropiadas. Muchas cerámicas comerciales importantes con estructuras ternarias tienen composiciones con más de tres elementos donde más de un elemento de tamaño comparable ocupa un tipo de posición estructural. Así, cuando se exploran estructuras ternarias, se hará énfasis en las posiciones estructurales más bien que en la composición química. Las estructuras ternarias son sumamente importantes para la tecnología de cerámica avanzada. Muchas de las composiciones de materiales usados como dieléctricos avanzados, magnéticos, refractarios, estructurales y ópticos tienen estructuras ternarias. Además, la mayor parte de la corteza de la tierra está compuesta de materiales cerámicos con estructuras ternarias.

Algunas estructuras ternarias se dan en la tabla 10.4.1.1. Se estudiarán sólo algunas de las estructuras ternarias. Estas incluyen compuestos de la forma A_2BX_4 cuya estructuras pueden ser de los tipos [espinela], [fenacita] y [olivino] , compuestos de la forma ABX_4 con estructuras del tipo [circón], las derivadas del SiO_2 ordenado y las ternarias derivadas de las estructuras binarias del [rutilo] y de la [fluorita]), compuestos de la forma ABX_3 con la estructura del tipo [perovskitas] y, finalmente, otras estructuras ternarias.

El objetivo es seleccionar ejemplos que ilustren los factores que controlan las disposiciones de los átomos e influyen en las propiedades de composiciones específicas.

Tabla 10.4.1.1.- Resumen de algunas estructuras ternarias.

Structure name	General name	Coordination formula	Examples
[Spinel]	AB_2X_4	$A^{[4]}B_2^{[6]}X_4^{[4]}$	$FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$
[Inverse spinel]	AB_2X_4	$B^{[4]}A^{[6]}B^{[6]}X^{[4]}$	$FeMgFeO_4$, Fe_3O_4, $MgTiMgO_4$
[Phenacite]	A_2BX_4	$A_2^{[4]}B^{[4]}X^{[3]}$	Be_2SiO_4, Zn_2SiO_4, β-Si_3N_4, Li_2MoO_4
[β-K_2SO_4]	A_2BX_4	$A^{[10]}A^{[9]}B^{[4]}X_4^{[6]}X^{[5]}$	Rb_2So_4, K_2WS_4, Ba_2TiS_4, $NaYSiO_4$
[Olivine]	A_2BX_4	$A_2^{[6]}B^{[4]}X_4^{[4]}$	Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4, Al_2BeO_4, Mg_2SnSe_4
[Barite]	ABX_4	$A^{[12]}B^{[4]}X_4^{[4]}$	$BaSO_4$, $KMnO_4$, $CsBeF_4$, $PbCrO_4$, $BaFeO_4$
[Zircon]	ABX_4	$A^{[8]}B^{[4]}X_4^{[3]}$	$ZrSiO_4$, YVO_4, $TaBO_4$, $CaBeF_4$, $BiVO_4$
[Ordered SiO_2]	ABX_4	$A^{[4]}B^{[4]}X_4^{[2]}$	$AlPO_4$, $AlAsO_4$, $FePO_4$
[Calcite]	ABX_3	$A^{[6]}B^{[3]}X_3^{[3]}$	$CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$
[Ilmenite]	ABX_3	$A^{[6]}B^{[6]}X_3^{[4]}$	$FeTiO_3$, $NiTiO_3$, $CoTiO_3$
[Perovskite]	ABX_3	$A^{[12]}B^{[6]}X_3^{[6]}$	$BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $SrZrO_3$, $SrSnO_3$, $SrHfO_3$

10.4.2.- Estructuras ternarias de los compuestos de la forma A_2BX_4.

10.4.2.1.- Estructuras del tipo [Espinela] $A^{[4]}B_2^{[6]}X_4^{[4]}$ o $B^{[4]}A^{[6]}B^{[6]}X_4^{[4]}$.

Las estructuras tipo $[Espinela]$ son cúbicas con una celda unitaria que contiene 32 iones de oxígeno, 16 cationes en huecos octaédricos y 8 en tetraédricos. En la estructura [espinela] normal, el catión A^{2+} ocupa un octavo de los huecos tetraédricos y el B^{3+} la mitad de los huecos octaédricos. En la estructura tipo $[Espinela]$ inversa, los cationes A^{2+} y la mitad de los cationes B^{3+} ocupan huecos octaédricos, mientras que

los cationes B^{3+} restantes están en huecos tetraédricos. Muchos de los materiales cerámicos importantes utilizados por sus propiedades magnéticas tienen la estructura $[Espinela]$ inversa. La estructura tipo $[Espinela]$ se muestra en la figura 10.4.2.1.1, la cual puede verse como una combinación de las estructuras del NaCl y del ZnS.

Una amplia variedad de iones en cuanto a tamaños y cargas puede encajar en la estructura tipo $[Espinela]$. En las estructuras donde el anión es el O^{2+}, el catión que ocupa el hueco tetraédrico puede ser tan grande como el Cd^{2+} (0.94 $\mathring{A}$) o tan pequeño como el Si^{4+} (0.40 $\mathring{A}$) y el catión que ocupa el hueco octaédrico puede ser tan grande como el Ag^{+} (1.29 $\mathring{A}$) o tan pequeño como el Ge^{4+} (0.68 $\mathring{A}$). Esto permite una amplia gama de composiciones. Las combinaciones de carga para las espinelas de óxidos incluyen $A_2^{2+}B^{4+}O_4$, $A_2^{+}B^{6+}O_4$, $A_2^{3+}B^{2+}O_4$ además de otras. También existen estructuras tipo [Espinela] con otros aniones, como por ejemplo, F^-, S^{2-}, Se^{2-} y Te^{2-}.

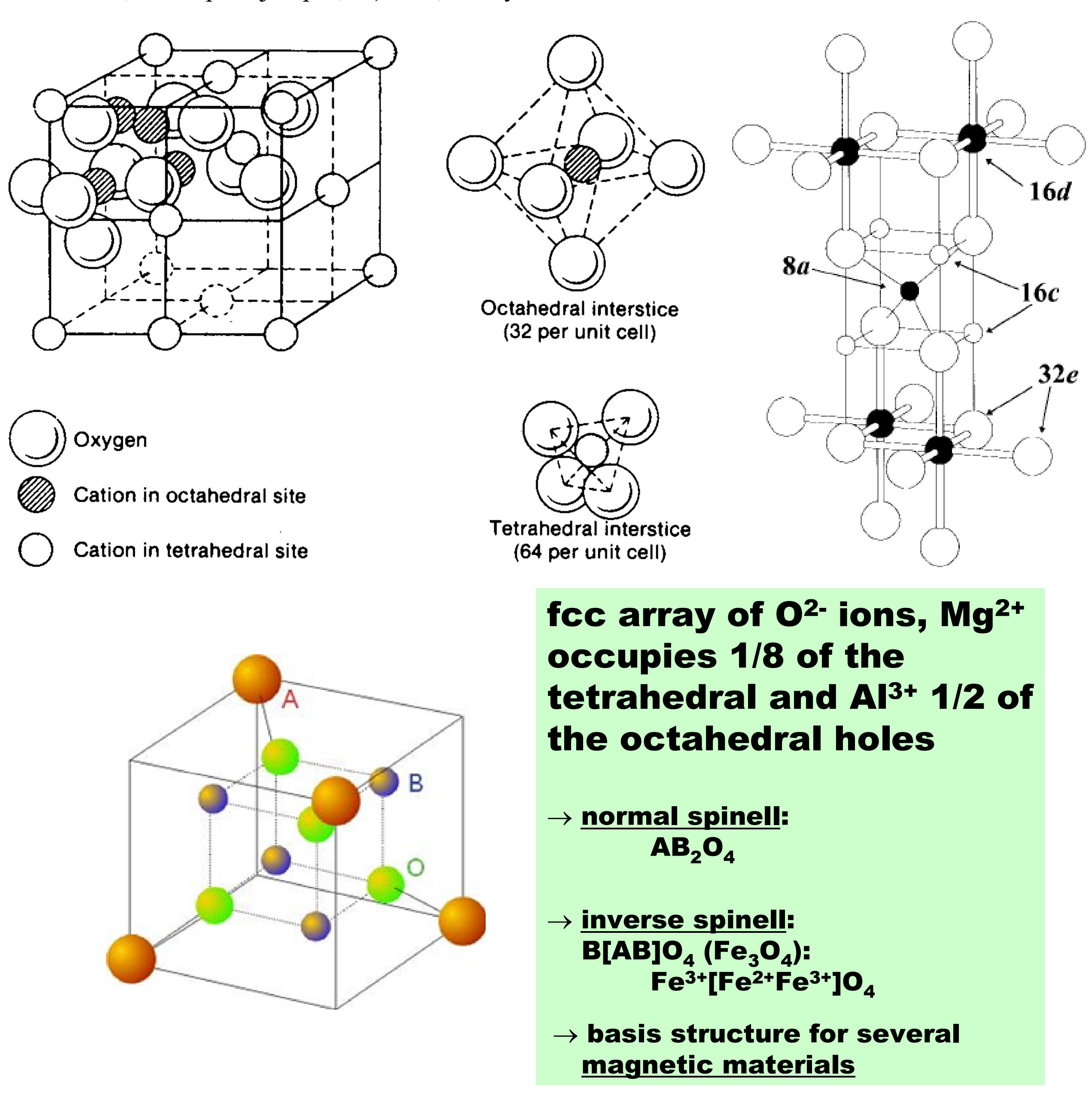


Figura 10.4.2.1.1.- Posición relativa de los átomos en la estructura tipo $[Espinela]$ normal.

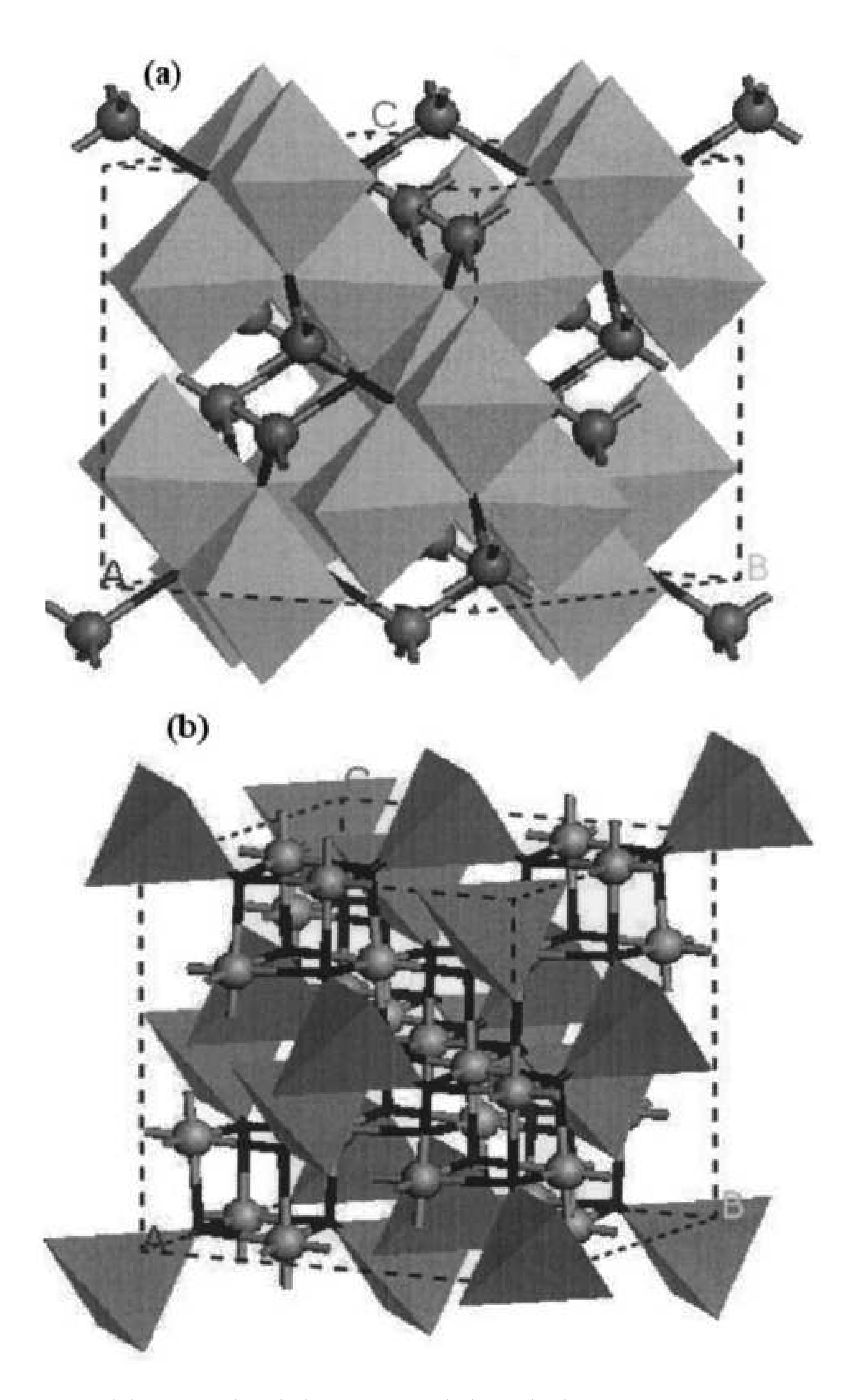


Figura 10.4.2.1.1.- Modelo atomístico de la estructura de la espinela.

(a).- Los huecos octaédricos de los cationes se han resaltado mediante octaedros y los tetraédricos se han representado por esferas.

(b).- Los huecos tetraédricos de los cationes se han resaltado mediante tetraedros y los octaédricos se han representado por esferas.

En ambas figuras los aniones se sitúan en los vértices de los tetraedros y de los octaedros.

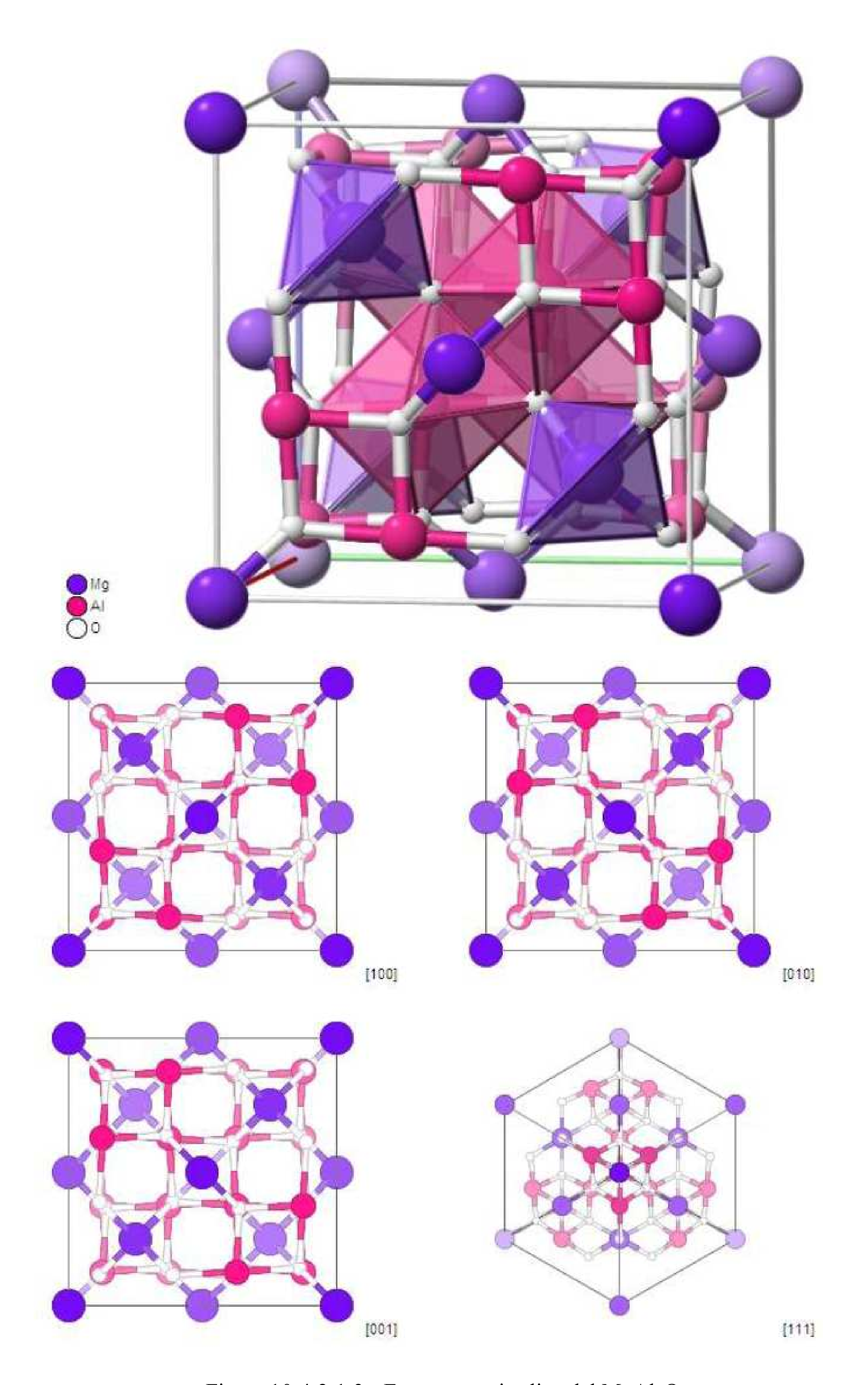


Figura 10.4.2.1.3.- Estructura cristalina del $MgAl_2O_4$.

En la tabla 10.4.2.1.1 se dan algunas de las composiciones con estructura tipo [espinela].

Tabla 10.4.2.1.1.- Composiciones con estructura tipo [espinela].

$MgAl_2O_4$	$MnAl_2O_4$	$ZnAl_2O_4$	$FeAl_2O_4$	Fe_3O_4	$CoFe_2O_4$
$MnFe_2O_4$	$MgFe_2O_4$	Mo_2GeO_4	Fe_2GeO_4	Zn_2GeO_4	Ni_2GeO_4
Fe_2VO_4	Zn_2VO_4	Co_2TiO_4	Mg_2TiO_4	Ag_2MoO_4	Na_2WO_4
Zn_2SnO_4	Li_2MoO_4	$MgCr_2O_4$	$LiAl_5O_8$	$Li_4Ti_5O_{12}$	$Zn_7Sb_2O_{12}$
$LiMgVO_4$	$LiCrGeO_4$	$ZnTiO_3$	$Li_2CoTi_3O_8$	Li_2NiF_4	$Fe_3O_{3.5}F_{0.5}$
Cu_2FeO_3F	Al_3O_3N	$ZnCr_2S_4$	$MnAl_2S_4$	Y_2MgSe_4	$CuCr_2Te_4$

10.4.2.2.- Estructura del tipo [Fenacita] $A_2^{[4]}B^{[4]}X_4^{[3]}$:

La estructura del tipo [Fenacita] recibe ese nombre debido al mineral natural denominado fenacita, Be_2SiO_4, que es un nesosilicato. Tanto el catión Be^{3+} como el Si^{4+} son de pequeño tamaño y pueden ajustarse con una coordinación igual a 4 con un ión oxígeno en cada vértice de un tetraedro. Los tetraedros se unen entre si formando una estructura de red tridimensional compartiendo cada vértice. La estructura resultante no es compacta y tiene un grado significativo de enlace covalente direccional. La celda unidad tiene una simetría romboedral con un canal cilíndrico de, aproximadamente, 2 $\overset{\circ}{A}$ de diámetro paralelo al eje c.

Algunas composiciones con la estructura del tipo [Fenacita] incluyen a los compuestos Zn_2SiO_4, Li_2MoO_4, Li_2SeO_4, Zn_2GeO_4 y Li_2BeF_4.

El Be_2SiO_4 dopado con iones Mn^{2+} fue uno de los primeros materiales de fósforo usados para la iluminación de las casas. El Zn_2SiO_4 (willenita) dopado con iones Mn^{2+} también tiene una fuerte fosforescencia y fue extensamente usado como u material catodoluminescente.

10.4.2.3.- Estructura del tipo $[\beta - \text{Nitruro de silicio}]$ $A_2^{[4]}B^{[4]}X_4^{[3]}$:

La estructura del tipo $[\beta - Si_3N_4]$ es esencialmente la misma que la de la $[Fenacita]$, excepto que la celda unitaria es más compacta y de simetría hexagonal. Las dimensiones de la celda unitaria del $\beta - Si_3N_4$ son a = 7.607 $\overset{\circ}{A}$ y c = 2.911, en comparación con las de la celda unitaria del Be_2SiO_4 que son a = 12.472 $\overset{\circ}{A}$ y c = 8.252 $\overset{\circ}{A}$. Esto es debido a que todos los cationes Si^{4+} están en posiciones cristalográficas equivalentes, mientras que hay tres posiciones distintas en el Be_2SiO_4, dos para el Be^{2+} y una para el Si^{4+}. El $\beta - Si_3N_4$ tiene un enlace covalente fuerte.

El $\beta - Si_3N_4$ debido a sus excelentes propiedades termomecánicas y elevada dureza es un material importante para aplicaciones estructurales avanzadas como cojinetes, componentes de motores y útiles para cortar metales. Se ha determinado que cantidades considerables de iones Al^{3+} y la O^{2-} puede sustituir a los iones del $\beta - Si_3N_4$ (vía la solución sólida de $A1_3O_3N$) y todavía conservar la estructura del tipo $[\beta - Si_3N_4]$. Esto ha conducido a una serie de composiciones denominadas SIALONES con una amplia gama de propiedades.

En la figura 10.4.2.3.1 se puede ver la estructura cristalina del nitruro de silicio.

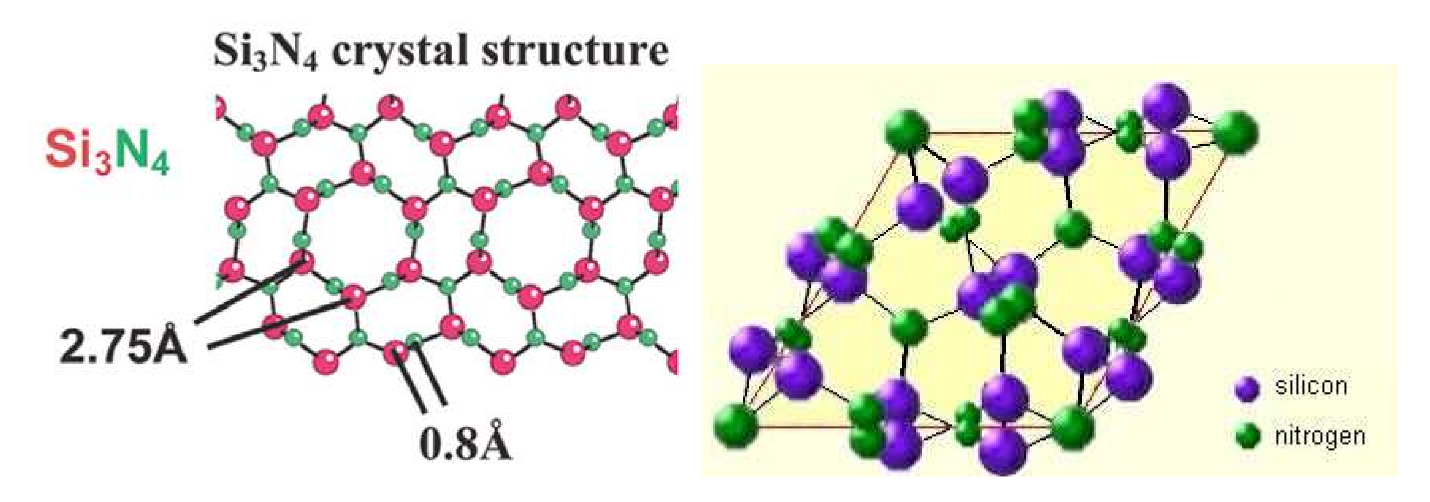


Figura 10.4.2.3.1.- Estructura cristalina del nitruro de silicio.

10.4.2.4.- Estructura del tipo $[Olivino]\ A_2^{[6]}B^{[4]}X_4^{[4]}$:

La estructura del tipo [Olivino] recibe ese nombre debido al mineral natural denominado olivino, $(Mg,Fe)_2SiO_4$, que es una solución sólida entre los minerales forsterita (Mg_2SiO_4) y fayalita (Fe_2SiO_4). La estructura esta basada en tetraedros SiO_4 que unen cadenas de octaedros (Fe, Mg)O_6

La estructura consiste en un ordenamiento hexagonal compacto de aniones, ligeramente deformado, realizado con los cationes más pequeños "B" colocados en un octavo de los huecos intersticiales tetraédricos y los cationes "A" de mayor tamaño en la mitad de los huecos octaédricos.

El Fe_2SiO_4 puede ser usado como un ejemplo que nos ayude a visualizar la estructura del tipo [Olivino]. Tetraedros independientes comparten vértices y bordes con octaedros FeO. Esto da como resultado distorsiones de ambos poliedros de tal modo que el Fe^{2+} tiene dos posiciones distintas dentro de la estructura cristalina. Una posición tiene dos iones oxígeno a una distancia interatómica de 2.122 $\mathring{A}$, dos en 2.127 $\mathring{A}$ y dos en 2.226 $\mathring{A}$. La otra posición tiene dos a 2.088 $\mathring{A}$, uno a 2.126 $\mathring{A}$, uno a 2.236 $\mathring{A}$ y dos a 2.289 $\mathring{A}$. El tetraedro tiene los espaciamientos del enlace Si-O del siguiente modo: uno a 1.634 $\mathring{A}$, dos a 1.630 $\mathring{A}$ y uno a 1.649 $\mathring{A}$.

El ordenamiento de los átomos en la estructura del tipo [olivino] se ilustra en la figura 10.4.2.4.1. Muchas estructuras ternarias están deformadas. Tales distorsiones son necesarias para acomodar la gran variedad de tamaños de ión y cargas implicados. Cada combinación de tamaño y carga da como resultado un grado ligeramente diferente o tipo de distorsión. Pueden presentarse otras modificaciones cuando otros iones adicionales entran en solución sólida. Estas distorsiones y modificaciones de la estructura cristalina determinan modificaciones en el comportamiento del material.

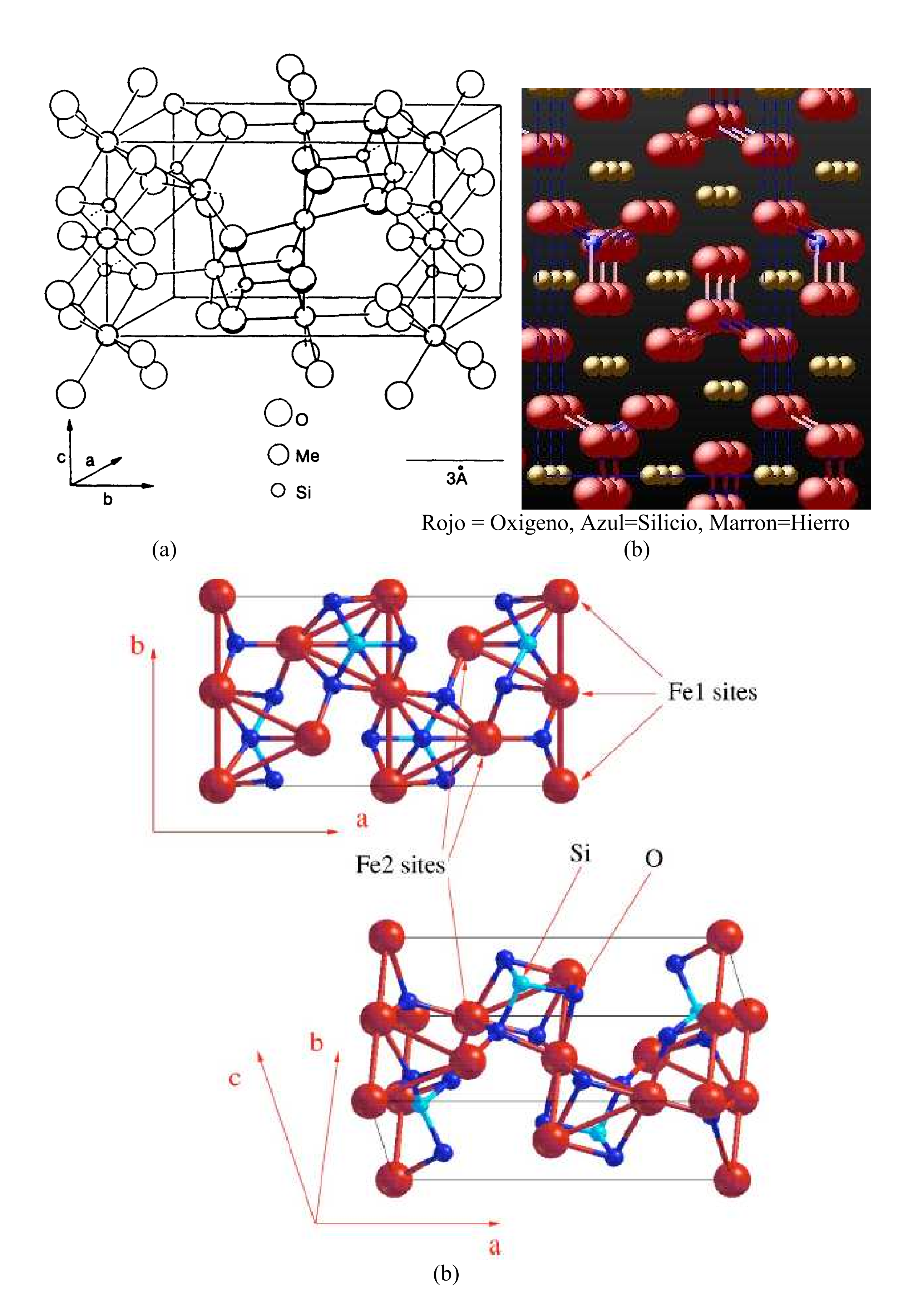


Figura 10.4.2.4.1.- (a).- Estructura del olivino mostrando el lado compartido de los octaedros distorsionados. Me representa los distintos iones metálicos que pueden ajustarse en la estructura (b).- Estructura de la fayalita.

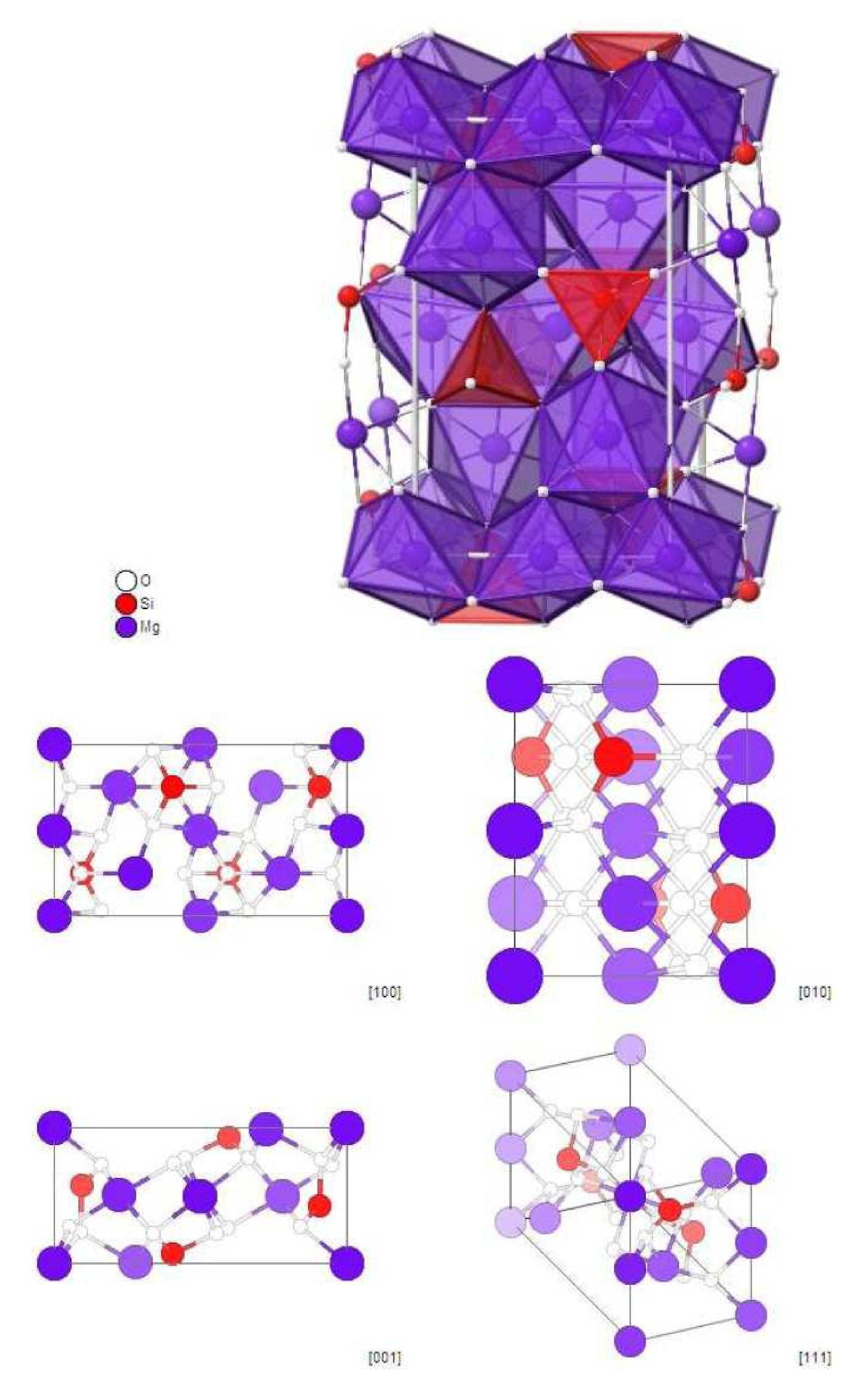


Figura 10.4.2.4.1.- Estructura del olivino.

Una amplia variedad de combinaciones de carga iónica encajan en la estructura del tipo [Olivino]. Ejemplos de óxidos incluyen:

$$A_2^{2+}B^{4+}O_4,\quad A_2^{3+}B^{2+}O_4,\quad A^{2+}A^{3+}B^{3+}O_4,\quad A^{+}A^{2+}B^{5+}O_4 \text{ y } A^{+}A^{3+}B^{4+}O_4$$

Hay también unos pocos ejemplos con el F, S, o Se como aniones.

Las posiciones del catión A^{2+} puede ser ocupadas por cationes Ca, Mn, Mg, Fe, Co, Ni o Cd,
las del catión A^{+} por los cationes del Li o Na,
las del catión A^{3+} por los cationes del Al, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu,
las del catión B^{4+} por los cationes del Si, Ge o Sn;
las del catión B^{2+} por el catión del Be;
las del catión B^{3+} por el catión del B;
las del catión B^{5+} por el catión del V;
las del anión X^{-} por el anión del F;
las del anión X^{2-} por los aniones del O, S o Se.

Varios de los ejemplos más inusuales incluyen Al_2BeO_4, $LiMgVO_4$, γ-Na_2BeF_4, Mn_2SiS_4 y Mg_2SnSe_4.

El olivino y las composiciones con estructura tipo [Olivino], junto con las espinelas, constituyen la parte principal de la corteza terrestre. También están contenidos en muchos refractarios usados en plantas de acero.

10.4.3.- Estructuras ternarias de los compuestos de la forma ABX_4.

Los materiales con estructuras del tipo ABX_4 son menos importantes en la tecnología de las cerámicas avanzadas, que la de los compuestos A_2BX_4. En la tabla 10.4.3.1 se dan diversas estructuras y composiciones.

Tabla 10.4.3.1.- Resumen de algunas estructuras ternarias de los compuestos de la forma ABX_4.

Structure name	Simplified coordination formula	Special structural features	Compositional occurrence
[Barite]	$Ba^{[12]}S^{[4]}O_4$	Isolated SO_4 tetrahedra	Alkali permanganates, perchlorates and fluoroborates with large alkali ions (K^+ or bigger). Divalent sulfates with large cations.
[Scheelite]	$Ca^{[8]}W^{[4]}O_4$	Isolated WO_4 tetrahedra	Zr, Hf and actinide germanates. Ba, Sr, Ca, Pb tungstates and molybdates. Alkali periodates, perrhenates and pertechnetates. $LnLiF_4$ where Ln = lanthanide or Y.
[Zircon]	$Zr^{[8]}Si^{[4]}O_4$	Isolated SO_4 tetrahedra; less dense than [scheelite]	Zr, Hf and actinide silicates. Lanthanide phosphates, arsenates, chromates V and vanadates.
Ordered SiO_2 structures (several structures)	$Al^{[4]}P^{[4]}O_4$	Three-dimensional linking of AlO_4 and PO_4 tetrahedra; ordered variants of the [quartz], [tridymite] [cristobalite] structures	Phosphates and arsenates of Al, Ga, Fe, B; also: $BeSO_4$.
[Rutile]	$(Cr_{0.5}Nb_{0.5})^{[6]}O_2$	Edge-shared strings of randomly mixed CrO_6 and NbO_6 octahedra, held together in three dimensions by corner sharing	Antimonates and tantalates of Al, Ga, Rh, Cr, Fe. Niobates of Rh, Cr, Fe.
[Fluorite]	$(Nd_{0.5}U_{0.5})^{[8]}O_4$	Disordered NdO_8 and UO_8 cubes	$LnPaO_4$, $LnUO_4$ $LnNpO_4$ and $NaLnF_4$ where Ln = lanthanide ion.

La principal importancia de las composiciones ABX_4 es como menas de Ba, W, Zr, Th, Y y tierras raras (serie de los lantanidos: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu).

La barita ($BaSO_4$) es la fuente principal de bario, la monazita ($LnPO_4$) (Ln se refiere a elementos de la serie de los lantanidos) es fuente de los elementos tierras raras, el circón ($ZrSiO_4$) es fuente del circonio metálico y la circonia, ZrO_2 , la scheelita ($CaWO_4$) y la wolframita ($Fe_{0.5}Mn_{0.5}WO_4$) son fuentes para el tungsteno y la torita ($ThSiO_4$) para el torio. El circón también se usa para aplicaciones de tecnología de cerámica porque tiene un coeficiente de dilatación térmica lineal bajo. Además, algunas composiciones con la estructura tipo [circón] y [scheelita] son fluorescentes. La composición YVO_4, con la estructura del circón, dopada con Eu es fosforescente de color rojo y se usa para la televisión en color, y la composición, $CaWO_4$, con la estructura de la scheelita dopada con Nd es un anfitrión de láser.

10.4.4.- Estructuras ternarias de los compuestos de la forma ABX_3.

10.4.4.1.- Introducción.

Una amplia variedad de materiales de gran importancia en la tecnología moderna tiene estructuras del tipo de la que presentan los compuestos ABX_3, las cuales se dan en la tabla 10.4.4.1.1.

Tabla 10.4.4.1.1.- Resumen de algunas estructuras ternarias de los compuestos de la forma ABX_3.

Structure name	Simplified coordination formula	Special structural features	Compositional occurrence
[Calcite]	$Ca^{[6]}C^{[3]}O_3$	Highly anisotropic, high birefringence	Trivalent borates, divalent carbonates and alkali nitrates
[Aragonite]	$Ca^{[9]}C^{[3]}O_3$	Denser packing of CO_3^{2-} and Ca^{2+} than in [calcite]	Divalent carbonates and lanthanide borates with larger cations
[Ilmenite]	$Fe^{[6]}Ti^{[6]}O_3$	Example of face-shared octahedra	$A^{2+}B^{4+}O_3$ with both A^{2+} and B^{4+} smaller or intermediate-sized cations
[Perovskite]	$Sr^{[12]}Ti^{[6]}O_3$	Close-packed structure with corner-shared octahedra	$A^{2+}B^{4+}O_3$ and $A^{+}B^{2+}F_3$ with large A and medium-sized B cation
Hexagonal structures (several types)	$Ba^{[12]}Mn^{[6]}O_3$	Close-packed structure with face-shared octahedra	As for [Perovskite] but with slightly smaller B cation
[Pyroxenes] and related structures	$Mg^{[6]}Si^{[4]}O_3$	Sharing of two edges of tetrahedra to form single chains	Small B cations, medium A cations

Source: After Ref. 3, p. 153.

Las más importantes son las composiciones que presentan la estructura del tipo [Perovskita] que presentan propiedades ferroeléctricas y con una constante dieléctrica alta. Las composiciones tales como el $BaTiO_3$ y el $PbZr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ son usadas para condensadores, cerámicas ferroeléctricas, y transductores piezoeléctricos. Las composiciones se pueden alterar por substituciones químicas para proporcionar una amplia gama de propiedades, que pueden ser optimizadas para usos específicos. Otras composiciones con estructura tipo [perovskita] de importancia incluyen soluciones sólidas entre el $KTaO_3$ y el $KNBO_3$, que se usan como moduladores electroópticos para láseres. Otros materiales moduladores de láser son el $LiNbO_3$ y el $LiTaO_3$, que tienen estructuras relacionadas y tipo [ilmenita]. Estos materiales ferroeléctricos de alta temperatura también son usados como substratos piezoeléctricos, como guía de ondas ópticas y como un medio de almacenamiento holográfico.

Otras composiciones importantes ABX_3 incluyen al $CaCO_3$ con la estructura tipo [calcita] y las ferritas de tierra rara $LnFeO_3$. El cristal transparente de calcita es usado para prismas Nicol en microscopios de polarización. Las composiciones de la familia del $LnFeO_3$ se usan en el campo de los dispositivos de burbujas magnéticas.

10.4.4.2.- Estructura del tipo [Calcita], $A^{[6]}B^{[3]}X_3^{[3]}$:

La estructura tipo [Calcita] implica cationes grandes como Ca, Mg, Fe, o Mn en la posición "A" y cationes muy pequeños limitados al C^{4+}, B^{3+} o N^{5+} en la posición "B". La estructura del $CaCO_3$ es buen ejemplo y es ilustrada en la figura 10.4.4.2.1. Cada ión C^{4+} esta rodeado por tres aniones O^{2-}, todos en el mismo plano a una distancia interatómica C-O de 1.283 Å. Cada uno de esos grupos CO_3 tiene seis iones Ca^{2+} vecinos con una distancia interatómica Ca-O de 2.36 Å. Esto da como resultado una celda unitaria romboédrica que es mucho más larga en una dirección que en otras direcciones, lo que da lugar a propiedades anisotropicas (propiedades diferentes en direcciones diferentes). Por ejemplo, cuando la calcita se calienta, tiene un coeficiente de dilatación térmica lineal muy alto (25×10^{-6} / ° C) en la dirección paralela al eje c, pero un valor negativo (-6×10^{-6} / ° C) en la dirección perpendicular al eje c. La anisotropía es tan alta que incluso hasta la luz es afectada al pasar a través de un cristal transparente de calcita. Mirando a través de un cristal de calcita en la orientación apropiada se ve una imagen doble.

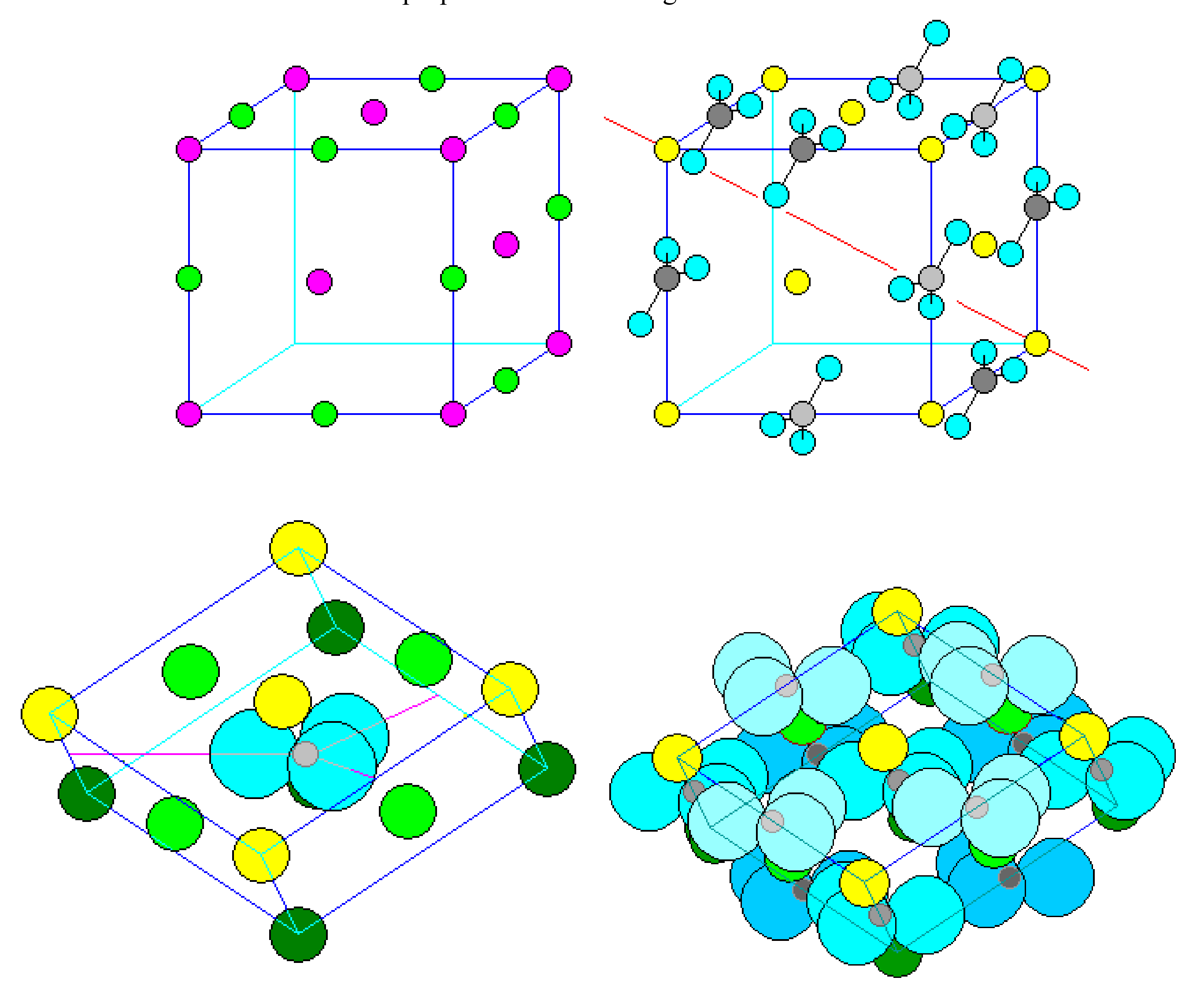


Figura 10.4.4.2.1.- Estructura cristalina de la calcita.

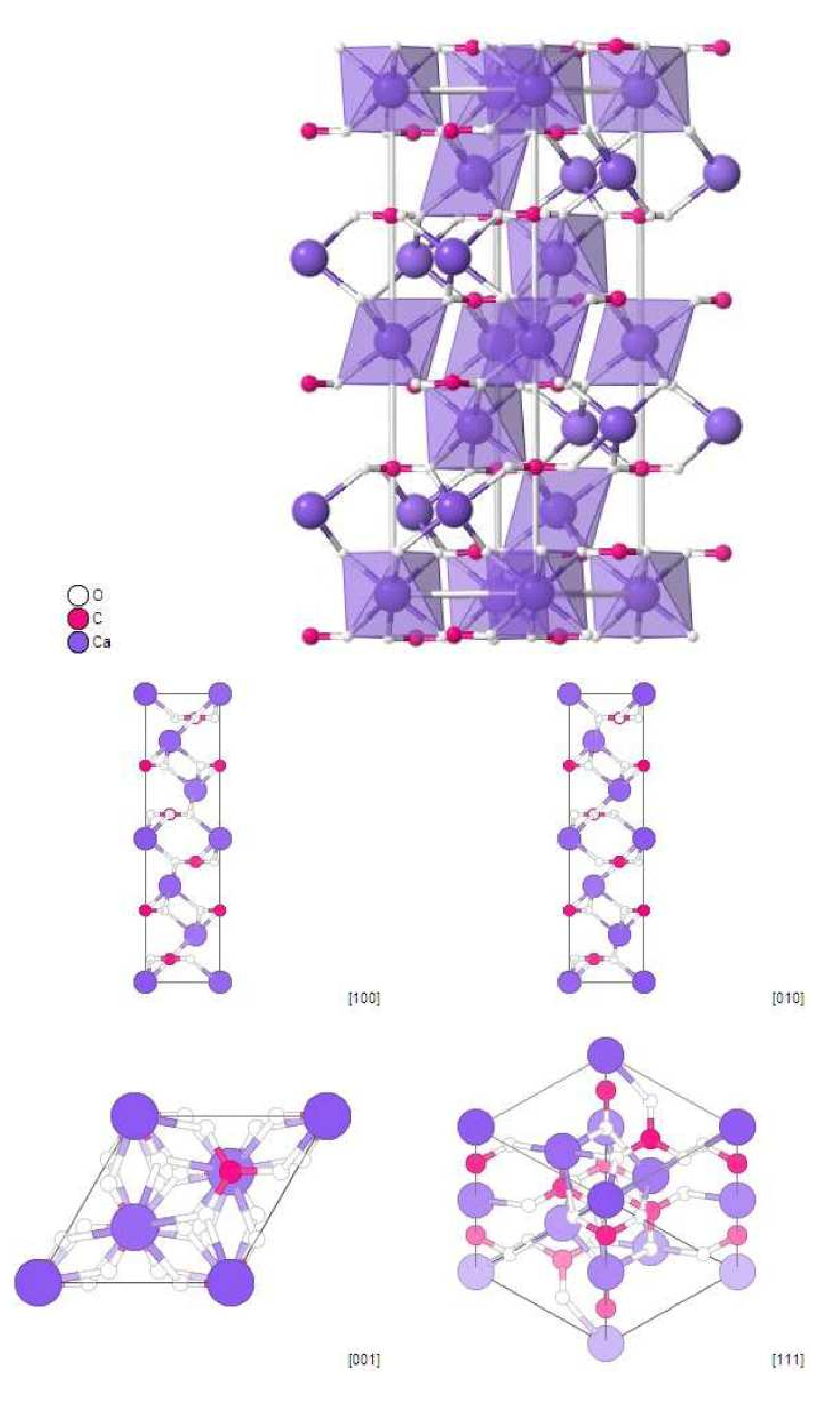


Figura 10.4.4.2.1.- Estructura cristalina de la calcita.

Una amplia variedad de composiciones tienen la estructura cristalina tipo [Calcita]. Algunos ejemplos incluyen $MgCO_3$, $CuCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $FeBO_3$, VBO_3, $TiBO_3$, $CrBO_3$, $LiNO_3$ y $NaNO_3$.

10.4.4.3.- Estructura del tipo $[Ilmenita]$, $A^{[6]}B^{[6]}X_3^{[4]}$.

La estructura tipo [Ilmenita] implica un tamaño intermedio de los cationes que se ajustan en posiciones intersticiales octaédricas para producir una estructura ordenada derivada de la estructura tipo [Corundum]. Una capa de la estructura contiene cationes en la posición A y la capa adyacente contiene cationes en la posición B.

Ejemplos de composiciones incluyen el $MgTiO_3$, $NiTiO_3$ $CoTiO_3$, $MnTiO_3$, $NaSbO_3$, $MgSnO_3$, $ZnGeO_3$, y $NiMnO_3$. Composiciones con estructuras ordenadas estrechamente relacionadas incluyen el $LiNbO_3$ y $LiTaO_3$.

En la figura 10.4.4.3.1 puede verse la estructura cristalina de la ilmenita, $FeTiO_3$.

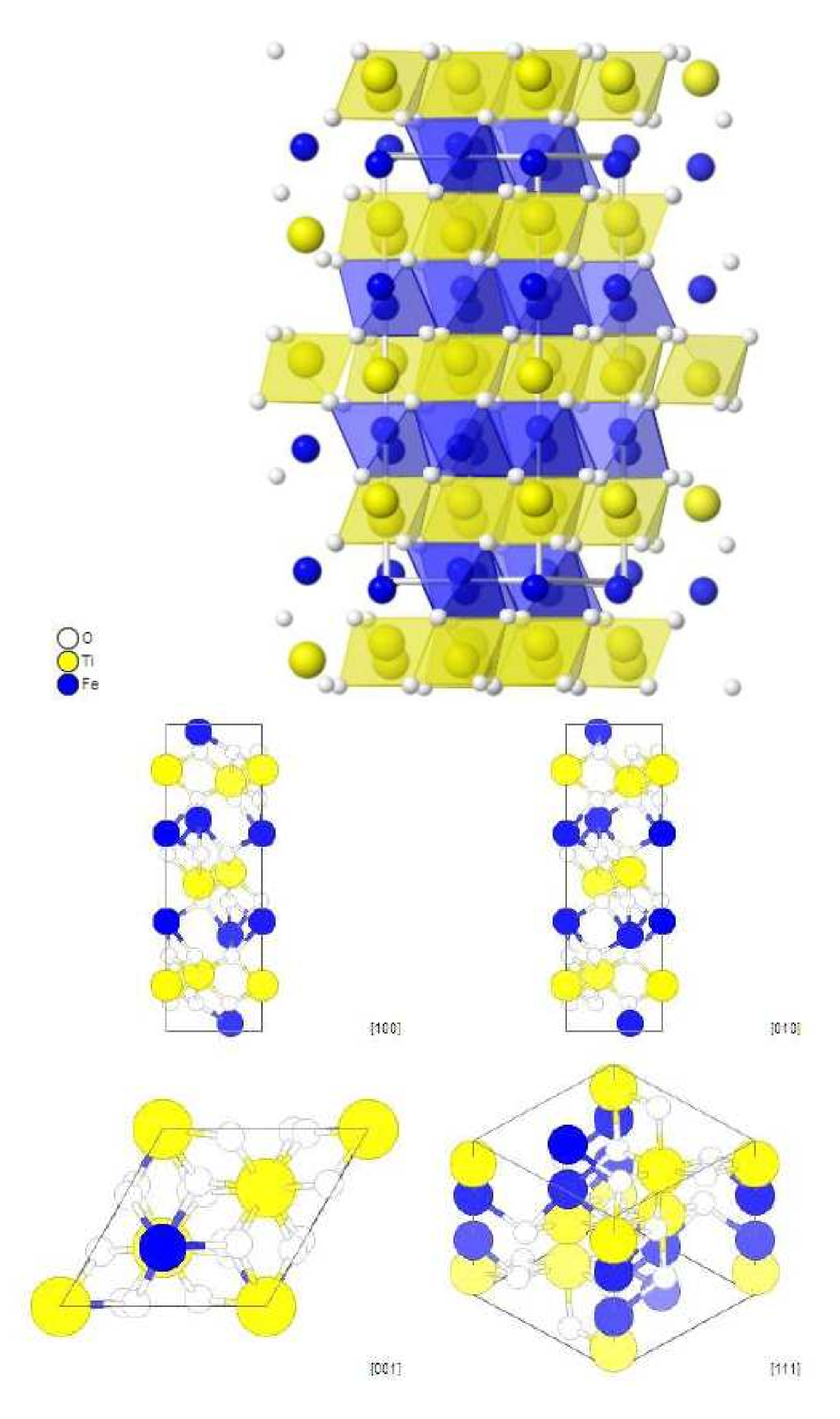


Figura 10.4.4.3.1.- Estructura cristalina de la ilmenita, $FeTiO_3$.

10.4.4.4.-Estructura del tipo [*Perovsita*], $A^{[12]}B^{[6]}X_3^{[6]}$:

La estructura del tipo [Perovskita] y las estructuras relacionadas con ella son las estructuras de los compuestos ABX_3 más importantes para las aplicaciones de tecnología más avanzada de las cerámicas. Muchas de las estructuras tipo [perovskitas] son cúbicas y se denominan [perovskitas ideales]. Otras están ordenadas o deformadas y tienen otras estructuras cristalinas como tetragonal, ortorrómbica o romboedral.

La estructura [perovskita ideal] implica cationes grandes con un tamaño similar al anión, además de un segundo catión más pequeño. El catión grande une a los aniones en un ordenamiento cúbico compacto y así tiene un número de coordinación, CN, igual a 12. El catión más pequeño se llena un cuarto de los lugares intersticiales octaédricos. La estructura puede ser visualizada como cuerdas de octaedros AX que comparten vértices, que se extienden en tres dimensiones perpendicularmente entre ellas a lo largo de las direcciones cristalográficas [100], [010] y [001]. Esto se ilustra en la figura 10.4.4.4.1, junto con una vista alternativa.

Las composiciones con la estructura tipo [perovskita ideal] incluyen las siguientes: $SrTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $CsIO_3$, $LaAlO_3$, $KMgF_3$, $BaLiF_3$, $SrLiH_3$, Ba $(Zn_{0.33}Nb_{0.67})$ O_3 y Pb $(Fe_{0.67}W_{0.33})$O.

Las composiciones con la estructura [Perovskita] con propiedades eléctricas importantes son deformadas. La posición B catión esta ligeramente desplazada fuera del centro lo que determina un octaedro excéntrico deformado.

En la tabla 10.4.4.4.1 se dan composiciones con estructura tipo [Perovskita] no ideales.

Tabla 10.4.4.4.1.- Ejemplos de composiciones con estructuras tipo [Perovskita] no ideales

[ReO_3] structure distortions and metal-stuffed "bronze" compositions with high metallic electrical conductivity:	WO_3, $Na_{0.5}WO_3$, $Li_{0.3}WO_3$ and similar compositions with Mo, Re, Nb, Ta, Ti or V in place of W
Ordered compositions:	$SrSnO_3$, $CsNaInF_6$, K_3MoF_6, Ca_2LaNbO_6
Tetragonal distortions:	$BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbHfO_3$, $CsSrCl_3$, $KCrF_3$
Rhombohedral distortions:	$LaAlO_3$, $LaCoO_3$, $BiFeO_3$, $CeAlO_3$
Orthorhombic distortions:	$GdFeO_3$, $YFeO_3$, $CaTiO_3$, $CaSnO_3$

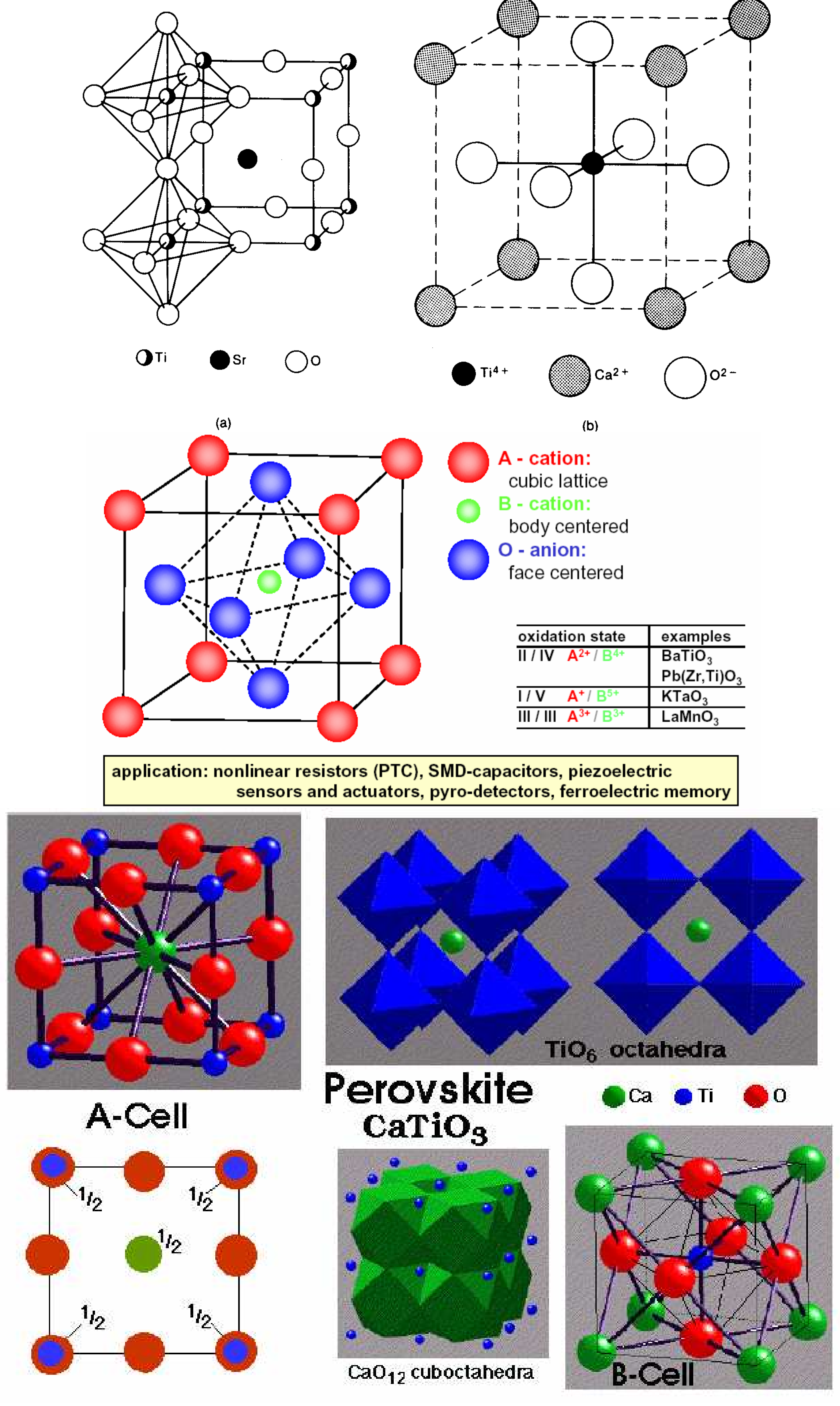


Figura 10.4.4.4.1.- Dos vistas esquemáticas de la estructura tipo [perovskita ideal].

(a).- Vista con el catión A en el centro de un cubo y el catión B en los vértices. Los aniones X están en el centro de cada lado del cubo, mostrando las cuerdas de octaedros BX_6 compartiendo vértices.

(b).- Vista alternativa con los aniones en las posiciones centradas de las caras del cubo, el catión A en los vértices de cubo y el catión B en el centro del cubo.

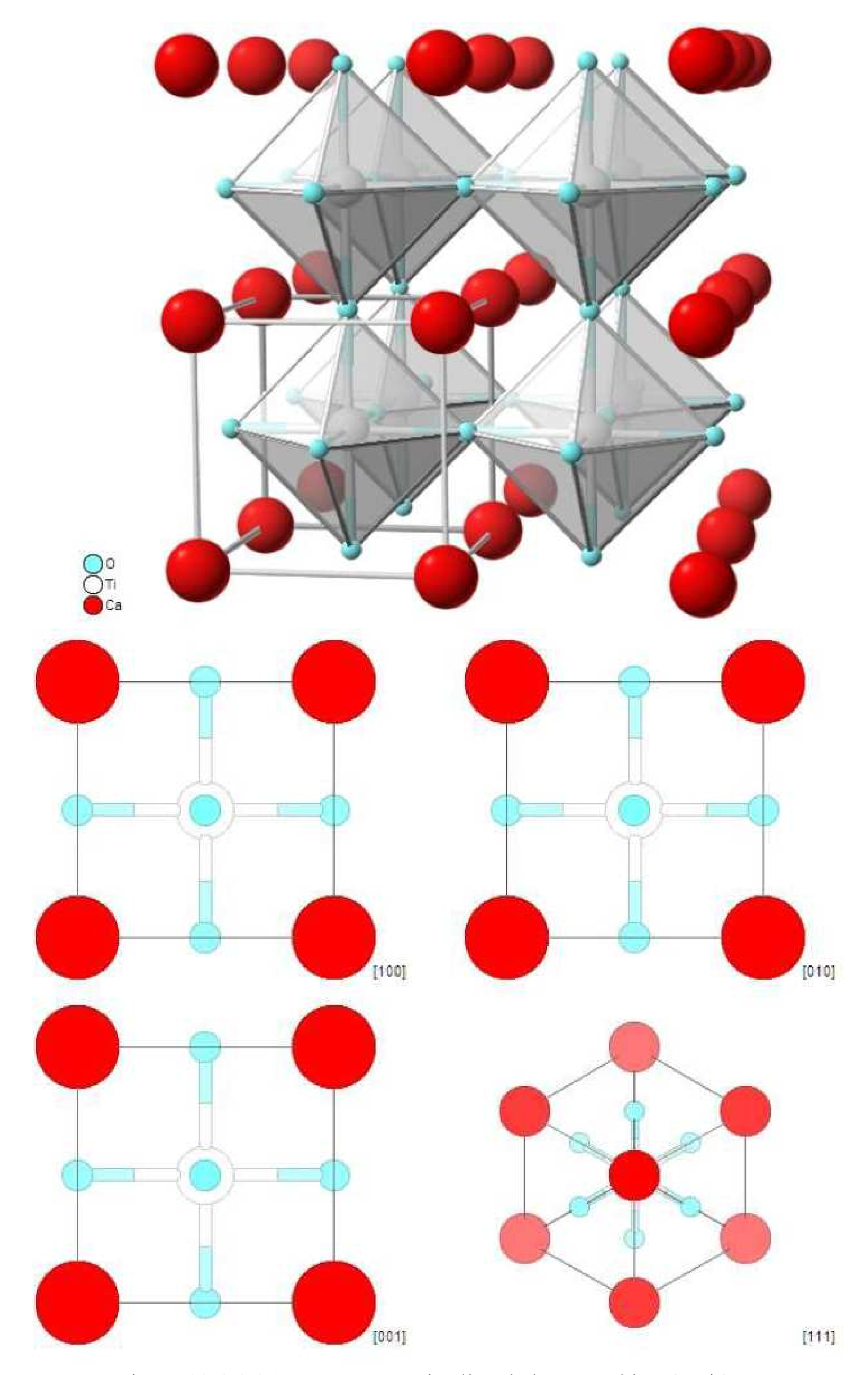


Figura 10.4.4.4.1.- Estructura cristalina de la perovskita, $CaTiO_3$.

10.4.4.5.- Estructura del tipo $[Piroxeno]$, $A^{[6]}B^{[4]}X_3$:

Las estructuras tipo $[Piroxeno]$ implican cationes pequeños en la posición B, de tal forma que los tetraedros BX_4 comparten dos vértices para formar cadenas. El tetraedro puede consistir en SiO_4, GeO_4, PO_4, AsO_4, BO_4 o grupos BeF_4. Algunas composiciones de silicato piroxeno incluyen el $MgSiO_3$, MgCa $(SiO_3)_2$, y LiAl $(SiO_3)_2$.

10.4.5.- Otras Estructuras.

Otros tipos de estructura adicionales que pueden mencionarse, incluyen la estructura tipo [granate] (Figura 10.4.5.1) $A_3^{[8]}B_2^{[6]}C_3^{[4]}X_{12}^{[4]}$, la estructura tipo [pirocloro] $A_2^{[8]}B_2^{[6]}X_6^{[4]}X^{[4]}$ y la esrtructura tipo [pseudobrookita] $A_2^{[6]}B^{[6]}X_5$.

10.4.6.- Estructuras de los carburos y nitruros.

Las estructuras analizadas hasta ahora implican la existencia de un enlace iónico, covalente o una combinación de iónico y covalente. Algunas composiciones forman estructuras donde el enlace es intermedio entre covalente y metálico. Éste es el caso de los carburos de los metales de transición. Los átomos grandes metálicos forman una estructura compacta con los iones C pequeños presentes situados en posiciones intersticiales. Estos materiales tienen algunas características típicas de las cerámicas y otras típicas de los metales. Las combinaciones de elementos como el Si y el C con electronegatividad similar tienen enlaces covalentes.

Las estructuras de los nitruros son similares a las estructuras de los carburos, excepto que el enlace nitrógeno- metal es, por lo general, menos metálico que el enlace metal-carbono.

10.4.7.- Cálculos de la densidad de las cerámicas.

Es posible calcular la densidad teórica de un material cerámico cristalino a partir de los datos de la celdilla unidad de una forma similar a la descrita para los metales. En este caso la densidad ρ puede determinarse utilizando una forma modificada de la ecuación expuesta allí de la forma siguiente:

$$\rho = \frac{n'\left(\Sigma A_C + \Sigma A_A\right)}{V_C N_A} \qquad (10.4.7.1)$$

donde:

- n' = Numero de unidades de formula en la celdilla unidad
- ΣA_C = Suma de los pesos atómicos de todos los cationes en la unidad de fórmula
- ΣA_A = Suma de los pesos atómicos de todos los aniones en la unidad de fórmula
- V_C = Volumen de la celdilla unidad
- N_A = Numero de Avogadro, 6.023×10^{23} unidades de fórmula/ mol

Unidades de formula : son todos los iones que están incluidos en la formula química unidad. Por ejemplo, en el caso del $BaTiO_3$, una unidad de formula consiste en un ión de bario, un ión de titanio y tres iones de oxigeno.

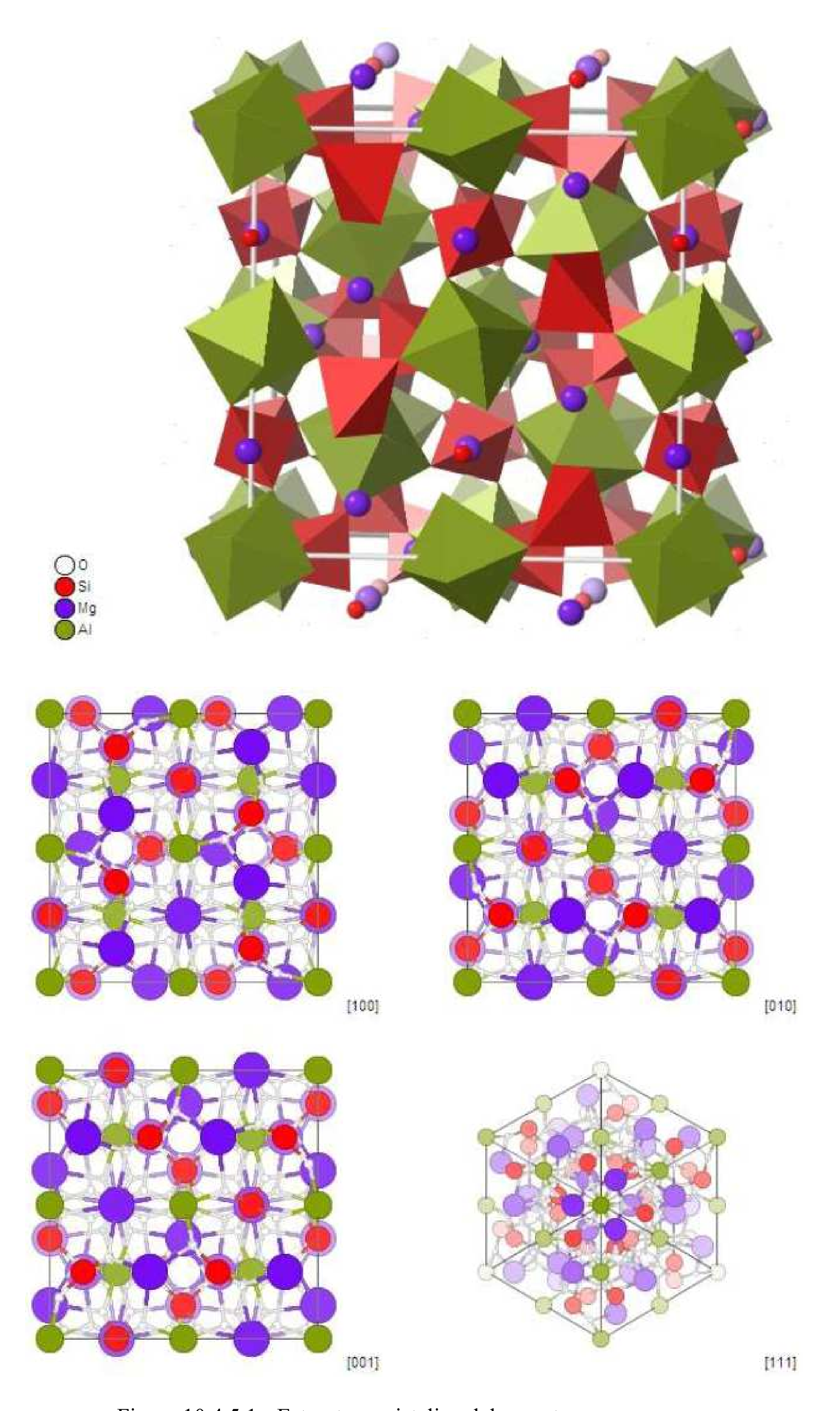


Figura 10.4.5.1.- Estructura cristalina del granate.